Über den Einfluß von dreiwertigen Metallsalzen auf Lösungen von Gummi Arabicum.

Acetylierung von Gummi Arabicum.

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der mathematisch- naturwissenschaftlichen Abteilung
der Philosophischen Fakultät der
Universität Basel.

Vorgelegt von
Boris Frankfurt
aus Berlin.

BASEL 1933

Druckerei W. May
Köln, Trajanstr. 39 Tel. 94702

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren

Dr. H. R u p e und Dr. P. R u g g l i

Basel, den 3. Juni 1931

Prof. Dr. W. Matthies

Dekan.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

M E I N E N E L T E R N .

I N H A L T

Seite

I. Einleitung 5

II. Versuchsmaterial 13

III. Einfluss von Sesquioxydsalzen auf Lösungen von Gummi arabicum:

1) Ueber die Art der Bindung des Sesquioxydes an Gummi 16

2) Untersuchungen über den Einfluss der Sesquioxydsalze auf die Viskosität der Gummilösungen 23

IV. Technische Verwertung der experimentellen Ergebnisse 44

V. Acetylierungsversuche an Gummi arabicum . . 47

Zusammenfassung. 55

E I N L E I T U N G .

Das natürliche Gummi ist eine den Kohlehydraten nahe verwandte Pflanzensubstanz, welche durch einen Abbau des Pflanzengewebes entsteht. Dieser Abbau hat den Namen Gummosis erhalten.

Nach Wiesner[1] beruht die Gummosis auf einer Veränderung der Cellulose unter dem Einfluss eines gummibildenden Enzymes. Sie ist stets pathologischer Natur und wird gewöhnlich durch einen Wundreiz hervorgerufen.

Im Handel wie in der Technik kennt man mehrere Gummisorten, die sich durch ihre botanische und geographische Herkunft, sowie durch ihre Löslichkeit und Farbe voneinander unterscheiden. Die besten Handelssorten des Gummis, den sogenannten Gummi Kordofan und den Gummi Senegal liefern die zwei Akazienarten Acacia arabica und Acacia senegal, welche an der Ost- und Westküste Afrikas heimisch sind. Ausser diesen beiden afrikanischen Sorten, die allgemein den Namen Gummi arabicum führen, werden auch die Gummisorten ostindischer und australischer Herkunft verwendet, die sich durch eine dunkle Farbe auszeichnen.

Seiner chemischen Natur nach ist Gummi ein polymeres Kohlehydrat von kolloidalem Charakter, was schon von Graham[2] gezeigt worden ist. Die Hydrolyse mittels Mineralsäuren liefert Pentosen, Methylpentosen, Hexosen sowie verschiedene Säuren. Die Arabinose wurde von Scheibler[3], die Methylpentosen von Tollens und Widtsoe[4] nachgewiesen; über die Bildung von Galactose berichten Claesson[5] sowie Kiliani[6].

Im Säureanteil wurden sogenannte Gummisäuren gefunden. Die Untersuchungen liessen vermuten, dass diese Säu-

1) Wiesner: Rohstoffe des Pflanzenreichs, Bd.I, 3.Aufl. (1927).
2) Ann. 121, 15 (1862).
3) Ber. 6, 612 (1875).
4) Ber. 33, 132 (1900).
5) Ber. 14, 1270 (1881).
6) Ber. 15, 34 (1882).

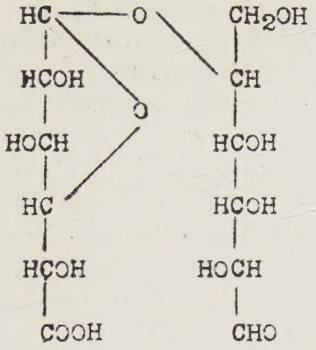
ren mit Glucuron- oder Galacturonsäure nahe verwandt sein könnten. So fanden Tollens und Widtsoe[1] in den Nebenprodukten der Hydrolyse von Gummi eine Verbindung, welche eine minimale Menge eines Phenylhydrazons lieferte, welches dem der Glucuronsäure ähnlich war, aber nicht genau identifiziert werden konnte. Auch konnten Zeisel und Konschegg[2] im Säureanteil des Hydrolysates mittels der Naphtoresorcin-Reaktion von Tollens die Gegenwart von Glucuronsäure oder einer Substanz nachweisen, welche die gleiche Farbenreaktion ergab. O'Sullivan[3] hat durch vorsichtige Hydrolyse des Gummis und darauffolgendes fraktioniertes Fällen der wässrigen Säurelösung mit Alkohol Säuren isoliert, welche folgende Zusammensetzung zeigten:

$$C_{23}H_{38-2n}O_{22-n}\ nC_{12}H_{20}O_{10}\ pC_{10}H_{16}O_8\ .$$

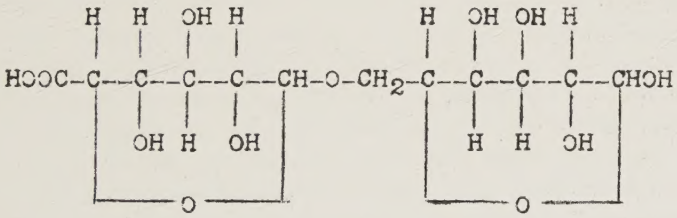
Diese Verbindung sei als p-Araban n-Galactan-Arabingummisäure zu betrachten. Bei je einer Gummisäure ist n eine konstante, p eine variable Zahl. Werden diese Araban-Galactan-Gummisäuren weiter einer schonenden Hydrolyse unterworfen, so vollzieht sich eine weitere Spaltung, welche p Moleküle Arabinon $C_{10}H_{18}O_9$ und n Moleküle der Galactan-Arabin-Gummisäure liefert. Ueber den Charakter dieser Gummisäuren geben die neueren Untersuchungen genaueren Aufschluss. Weinmann[4] gelang es aus dem Säureanteil des Hydrolysats des Gummis eine amorphe Substanz zu isolieren, die nach näherer Untersuchung aus Galactose und Glucuronsäure bestand. Damit konnte Weinmann die Glucuronsäure in Gummi einwandfrei nachweisen und ihre Verbindung mit Galactose feststellen. Gretscher und Butler[5] isolierten aus dem Hydrolysat von Gummi arabicum eine krystalline Substanz, die sich als Aldobionsäure von der Formel $C_{12}H_{20}O_{12}$ erwies. Es war die gleiche Säure, die von O'Sullivan gewonnen wurde und welcher er die Formel $C_{23}H_{40}O_{22}$ gegeben hat. Weitere Untersuchungen dieser Säure ergaben, dass sie eine Galacto-

1) Ber. 33, 132 (1900).
2) Wiesner: Rohstoffe des Pflanzenreichs, III. Aufl. 1, S. 87 (1927).
3) Chem. News 48, 301 (1882); 61, 23 (1890). Soc. 1, 41 (1884); 1, 1029 (1891).
4) Ber. 62, 1637 (1928).
5) Journ. Am. Soc. 51, 1519 (1929).

Glucuronsäure ist, der Gretscher und Butler folgende Formel gaben:



Heidelberger und Kendall[1] isolierten die gleiche Aldobionsäure aus dem Hydrolysat von Gummi arabicum und unterwarfen dieselbe einer eingehenden Untersuchung. Die Säure wurde zunächst in Form ihres Cinchonidinsalzes und dann auch als freie Säure isoliert. Die von Gretscher und Butler aufgestellte Formel wurde einer Kritik unterzogen und auf Grund der eigenen Untersuchungen stellten sie eine Formel auf, nach welcher diese Aldobionsäure als - oder -Glucuron-3 oder 6-Galactose zu betrachten ist:



Die obigen Befunde beweisen, dass Gummi diese Galactoglucuronsäure offenbar als Konstitutionselemente enthält.

In welcher Verbindung das Araban im Gummi enthalten ist, ist noch unklar; es ist anzunehmen, dass dieses Pentosan wie es schon O'Sullivan angegeben hat, an die Galacto-Glucuronsäure locker gebunden ist, so dass es bei der Hydrolyse leicht abgespalten wird.

Als ein Körper von gummiähnlicher Zusammensetzung erwies sich auf Grund des Hydrolysenbefundes von Ehr-

1) Journ.biol.chem.84, 639 (1929).

lich und Schubert[1] das Pektin. Wie diese beiden Forscher gezeigt haben, findet man in den Produkten der Hydrolyse des Pektins der Zuckerrübe die Tetragalacturonsäuren, welche esterartig mit Methylalkohol verbunden sind. Diese Säuren enthalten Acetylgruppen und Zuckerkomponenten, deren Stellung im Gesamtkomplex noch nicht feststeht.

Gummi arabicum zeigt an sich das Verhalten einer schwachen Säure. Seine Lösungen röten Lakmuspapier und entwickeln Kohlensäure beim Zusammenbringen mit Karbonaten. Schon Neubauer[2] sowie Heckmeiyer[3] stellten Alkali- und Erdalkalisalze der Arabinsäure her. Der Calzium- und Magnesiumgehalt des Gummis wird auf seine salzbildende Natur zurückgeführt. Neubauer betrachtet das Gummi als saures Calzium-Magnesiumsalz der Arabinsäure.

In einer Arbeit bringen Thomas und Murray[4] die Ergebnisse ihrer Untersuchungen über die Säurenatur des Gummis. Zu diesen Untersuchungen wurde ein aschefreies Gummi benutzt, welches vermittels Elektrodialyse in saurer Lösung gereinigt worden war. Eine 1%-ige Lösung dieses Gummis zeigte ein PH = 2,70 und war einer 0,02 n Salzsäurelösung aequivalent. Die durch elektrometrische Titration gewonnene Kurve zeigte, dass die Neutralitätsgrenzen zwischen PH 5,0 und PH 10,0 liegen. Zur Neutralisation von 1 gr Arabinsäure wurden 8,5 ccm 0,1 n Alkalilösung gebraucht. Daraus berechnet sich ein Aequivalentgewicht der Arabinsäure von ca 1200. Ein Verbrauch an Salzsäure fand bei der Titration nicht statt, woraus sich die rein saure, nicht amphotere Natur ergibt.

Aus den Arbeiten von Schützenberger und Naudin[5] sowie von Meininger[6], welche Essigsäure-ester der Arabinsäure darstellten, ergibt sich das Vorhandensein von freien Hydroxylgruppen im Gummi.

Versuche zur Bestimmung des Molekulargewichtes des Gummis wurden von verschiedenen Forschern ausgeführt.

---

1) Ber. 62, 1974 (1928).
2) Journ. f. prakt. Chem. 62, 193 (1854); Ann. 102, 105 (1857).
3) Jahresber. über Fortschr. d. Chem. 214 (1858).
4) Journ. phys. chem. 32, 676 (1928).
5) C. r. 68, 816 (1869).
6) Dissert. Strassburg 1908.

Durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung berechneten Gladstone und Hilbert[1] ein Molekulargewicht von ca 2000. Jedoch hat Armstrong[2] darauf hingewiesen, dass diese Methode bei kolloidalen Körpern zur Bestimmung von Molekulargewichten nicht anwendbar sei, da die Gefrierpunktsdepression im Verhältnis zu den Beobachtungsfehlern zu klein ist. Linebarger[3] berechnete das Molekulargewicht von Gummi aus seinem nicht unbedeutenden osmotischen Druck und fand einen Wert von ca 2400. Dieses Molekulargewicht entspricht ziemlich genau derjenigen Grösse, welche von O'Sullivan[4] auf Grund seiner hydrolytischen Untersuchungen von Gummi gefunden wurde.

Dem Kohlehydratcharakter des Gummis entspricht seine Eigenschaft, die Ebene des polarisierten Lichtes abzulenken. Für diese Eigenschaft lässt sich aber keine bestimmte Zahl angeben. Je nach der Herkunft, Gewinnungsart, Reinigungsmethode, Jahreszeit der Gewinnung variiert das Drehvermögen in sehr weiten Grenzen von weit rechts bis weit nach links. Der Unterschied in der Grösse und in der optischen Drehungsrichtung des Gummis ist höchst wahrscheinlich von der Menge und dem Verhältnis der im Gummi enthaltenen Galactan- und Arabangruppen abhängig.

Eine weitere besonders bedeutungsvolle physikalische Eigenschaft des Gummis ist die Viskosität seiner Lösungen. Lunge[5] versuchte den Viskositätsgrad von hochkonzentrierten Gummilösungen vermittels eines für diesen Zweck geeichten Areometers zu bestimmen. Mit einem Ausflussviskosimeter eigener Konstruktion bestimmte Merveau[6] die relative Viskosität der Lösungen verschiedener Gummiarten in verschiedenen Konzentrationen und bei wechselnden Temperaturen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

Die Viskosität wächst mit steigender Konzentration und sinkender Temperatur und zwar bei allen untersuchten Gummiarten im Prinzip gleich.

---

1) Chem.News 40, 146 (1879).
2) Chem.News 59, 222 (1889).
3) Ber. 25, Ref. 493, 799 (1892).
4) Chem.News 48, 301 (1883).
5) Ann. 411 (1896).
6) Dissert. Paris 1910.

Thomas und Murray[1] befassten sich ebenfalls mit der Viskosität der Gummilösungen und suchten den Einfluss von verschiedenen PH-Werten in Beziehung zu dieser Eigenschaft zu bringen. Sie fanden, dass die Viskosität in den Grenzen zwischen PH = 0,74 bis PH = 5,50 steigt, ihr Maximum zwischen PH = 5,5 und PH = 7,5 erreicht, um dann stark abzufallen. Einen ähnlichen Versuch führten dieselben Autoren zur Bestimmung des Einflusses von verschiedenen PH-Werten auf den osmotischen Druck von Gummilösungen. Die dabei erhaltene Kurve zeigt ein steiles beinahe senkrechtes Ansteigen bis zu einem Maximum, welches bei PH 4,25 liegt, worauf die Kurve steil abfällt.

Die gleichen Verfasser haben nachgewiesen, dass ein Zusatz von neutralen Salzen die Viskosität einer Gummilösung stark herabdrückt. Das gleiche Verhalten zeigen viele kolloidale Lösungen überhaupt, wie von Dhar und Ghosh[2] festgestellt wurde. Kruyt und Tendeloo[3] befassten sich auch mit der Frage des Einflusses von Elektrolyten auf die Zähigkeit der Gummilösungen. Dabei stellten sie fest, dass die Elektrolyte die hohe Anfangsviskosität herabsetzten und dass eine starke Erniedrigung schon bei kleinen Zugaben auftritt. Bei den höheren Konzentrationen wird das Sol teilweise dehydratisiert. Je höher die Valenz des Kations, desto grösser ist die Viskositätserniedrigung bei aequivalenten Konzentrationen. Die Wirkung des Anions tritt gegenüber der Wirkung des Kations völlig zurück.

Haller[4] untersuchte den Einfluss von Farbstofflösungen auf die Viskosität von Gummiverdickungen. Auch hier zeigte es sich, dass diese Zusätze die Anfangsviskosität stark heruntersetzen.

In manchen Fällen jedoch führt der Elektrolytzusatz zur Koagulation der Gummilösung. Wird nämlich eine Lösung von arabischem Gummi mit wässrigen Lösungen von 3-wertigen Metallsalzen in Berührung gebracht, so erhöhen diese Salze zunächst stark die Viskosität der Lö-

1) Journ.phys.chem. 32, 676 (1928).
2) Koll.Ztschr. 48, 43 (1929).
3) Kolloidchem.Beihefte 29, 396 (1930).
4) Privatmitteilung.

sung und bewirken schliesslich bei entsprechenden Konzentrationsverhältnissen Gallertbildung. Diese Tatsache wurde zuerst von Herberger[1] festgestellt, welcher diese Erscheinung zur Unterscheidung von verschiedenen Gummisorten benutzen wollte. Die Behauptung von Herberger, dass im Verhalten von verschiedenen Gummiarten zu obigen Salzen ein wesentlicher Unterschied besteht, wurde von Martiny[2] nachgeprüft und nicht bestätigt gefunden.

Das Verhalten von Gummilösungen gegen Sesquioxydsalze ist für die Textilindustrie von besonderem Interesse. Die Anwendung von Beizenfarbstoffen beim Bedrucken von Stoffen ist nämlich bei Verwendung von Gummiverdickungen ausgeschlossen. Infolge der Koagulation des Gummis verliert die Druckfarbe ihre Viskosität und ihre Auftragsfähigkeit, der Stoff wird durch Bildung von unlöslichen Membranen auf der Faser steif. Diese Tatsache wird von Haller[3] an verschiedenen Stellen besonders hervorgehoben. Derselbe[4] versuchte auf mikroskopischem Wege die Erscheinung der Gallertebildung und die Struktur der Gallerten aufzuklären. Zu einer unter dem Deckglas befindlichen vorher mit Ferrocyankalium bzw. Jodkalium vermischten Gummilösung wurden Eisenchlorid bzw. Silbernitrat zugesetzt. Bei Zugabe dieser beiden Reagentien konnte unter dem Mikroskop eine Netzbildung beobachtet werden, bestehend aus kapillaren Räumen, welche im Inneren die entstandenen Niederschläge Berlinerblau bzw. Jodsilber enthielten. Eine ähnliche koagulierende oder fällende Wirkung üben Sesquioxydsalze auf Lösungen anderer kolloidaler Stoffe pflanzlicher oder tierischer Herkunft aus wie z.B. auf Stärke, Glykogen und Gelatine, wie von Runge[5], Landwehr[6], Luppo-Kramer[7] sowie von Wintgen und Löwenthaler[8] gefunden wurde.

---

1) Syst. tabell. Uebersicht d. chem. Gebilde org. Ursprungs 1831.
2) Encyklopädie d. med. pharm. Naturalien Bd. II, 1854.
3) Handbuch des Zeugdrucks Bd. I, 1927.
4) Melliands Textilber. IX, 583 (1927).
5) Farbenchemie S. 45 (1842).
6) Ztschr. f. physiol. Chem. 8, 165 (1883).
7) Ztschr. f. Chem. u. Industrie der Kolloide 1, 353 (1906).
8) Koll. Ztschr. 42, 140 (1927).

Ausser den Sesquioxydsalzen sind noch einige andere Substanzen bekannt, die auf Gummilösungen koagulierend einwirken, so z.B. Kaliumbichromat, Borax, Natriumsilikat u.a. Ihre koagulierende Wirkung ist jedoch auf verschiedene Gummisorten verschieden.

Im folgenden soll versucht werden, die Ursache und die Natur dieser Gallertbildungen zu studieren, vor allem deshalb, weil das Gummi an sich als ein für den Zeugdruck ausserordentlich wichtiger Rohstoff bezeichnet werden muss und zweifellos eine grosse Anzahl von Aenderungen im Zeugdruck auf dem Verhalten dieses wichtigen Verdickungsmittels Salzen gegenüber beruht. Dass dabei den Viskositätsänderungen der Gummilösungen angesichts deren Bedeutung für den Zeugdruck besondere Beachtung geschenkt werden musste, war natürlich.

II. VERSUCHSMATERIAL.

Als Versuchsmaterial wurde das Gummi Kordofan als die reinste und beste Sorte des Handelsgummis verwandt. Nach Wiesner[1]) stammt es von Acacia senegal und bildet grosse, rundliche oder dicke, wurmförmige Stücke, die in der Farbe verschieden, lichtweingelb bis bräunlich oder nahezu farblos sind.

Zunächst wurden zur Charakterisierung des Gummis Feuchtigkeit, Aschegehalt sowie in Wasser unlöslicher und nur quellbarer Anteil des Gummis bestimmt. Die Feuchtigkeitsgehaltsbestimmungen wurden ausgeführt durch Wiegen von Proben feinpulverisierten Gummis und Trocknen im Vakuum bei 90° bis zur Gewichtskonstanz.

1,0067 g Gummi verlieren 0,1598 g Wasser = 15,85 %;
1,0086 g " " 0,1578 g " = 15,66 %.

Der Aschegehalt des Gummis wurde durch langsames Veraschen in einem gewogenen Porzellantiegel und nachfolgendem schwachen Glühen bestimmt.

0,8976 g Gummi hinterliessen 0,0236 g Asche = 2,62 %;
0,9124 g " " 0,0237 g " = 2,60 %.

Unlösliches: Die eingewogene Substanz wurde in 50 ccm Wasser gelöst und über einen vorher gewogenen Jenaer Filtriertiegel № 4 filtriert, Tiegel und Rückstand, bestehend aus unlöslichen und nur quellbaren Bestandteilen des Gummis, bei 90° im Vakuum getrocknet und dann gewogen.

5,055 g Gummi enthielten 0,072 g Unlösliches = 1,70 %;
6,050 g " " 0,084 g " = 1,66 %.

Für die weiteren Untersuchungen wurde eine wässrige 10%-ige Gummilösung benutzt. Die Herstellung derselben geschah in folgender Weise: 120 g Gummipulver wurden allmählich unter gutem Rühren mit etwa 250 ccm destilliertem Wasser versetzt. Die Masse wurde über Nacht dem

1) Rohstoffe des Pflanzenreichs Bd.I, 957 (1927).

Quellen überlassen, zu dem erhaltenen dicken, etwas gelblich gefärbten Sirup wurde soviel Wasser zugesetzt, dass ein Liter Lösung entstand. Diese Lösung wurde durch einen gehärteten Papierfilter filtriert und in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt. Um die Entwicklung von Schimmelpilzen zu verhindern, wurde die Lösung mit einigen Tropfen Chloroform bzw. einigen Körnchen Thymol versetzt. Die Lösung konnte auf diese Art längere Zeit unverändert aufbewahrt werden. Um den Gehalt der Lösung an trockenem Gummi zu ermitteln, wurden Trockengehaltsbestimmungen in folgender Weise ausgeführt:

20 ccm der Flüssigkeit wurden in ein flaches, vorher gewogenes Porzellanschälchen gebracht, dann vorsichtig auf dem Wasserbade eingedampft und im Trockenschrank bei 90° drei Stunden lang und hernach im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Diese Bestimmungen wurden an drei zu verschiedenen Zeiten hergestellten Lösungen ausgeführt.

20 ccm Lösung enthielten 2,0067 g Gummi,
20 ccm " " 2,0098 g " ,
Im Mittel: 2,0082 g Gummi = 10,04 %.

20 ccm Lösung enthielten 2,0104 g Gummi,
20 ccm " " 2,0082 g " ,
Im Mittel: 2,0093 g Gummi = 10,05 %.

20 ccm Lösung enthielten 2,0074 g Gummi,
20 ccm " " 2,0097 g " ,
Im Mittel: 2,0085 g Gummi = 10,04 %.

Für vorliegende Untersuchungszwecke kann man mit ausreichender Genauigkeit diese Lösung als eine 10%-ige betrachten.

Um reines Gummi frei von Mineralbestandteilen, Gerbstoffen, freien Zuckerarten, Farbstoffen usw. zu gewinnen, wurde das Gummi folgender Behandlung unterworfen:

25%-ige Gummilösung wurde mit Essigsäure sauer gemacht und in einem Kollodiumdialysator dialysiert, bis das Dialysat keine saure Reaktion mehr zeigte. Der stark verdünnte Dialysatorinhalt wurde filtriert und auf dem Wasserbad vorsichtig eingeengt, danach mit Essigsäure angesäuert und durch mehrmaliges Umfällen mit 95%-igem Alkohol gereinigt, bis eine kleine, essigsäurefreie Probe

der wässrigen Lösung keine Fällung mit Alkohol mehr gab. Der alkoholische Niederschlag wurde abfiltriert, mit Alkohol und darauffolgend mit Aether gewaschen und schliesslich im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet. Das Trocknen dieser Arabinsäure im Trockenschrank ist nicht zulässig, da man dabei kein gleichmässig trockenes Produkt erhält und vor allem eine Verhornung der Substanz eintritt, die ein weiteres Verarbeiten derselben sehr erschwert. Das reine Gummi - Arabinsäure - ist schön weiss und lässt sich leicht pulverisieren.

III. EINFLUSS VON SESQUIOXYDSALZEN AUF LÖSUNGEN VON GUMMI ARABICUM.

1. Ueber die Art der Bindung des Sesquioxydes an Gummi.

Bei Zusatz von dreiwertigen Metallsalzen zu Gummilösungen treten, wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, Koagulationserscheinungen auf, welche zur Bildung von Gummi-Metallsalzgallerten führen. Als wirksam erwiesen sich Chloride, Sulfate und Nitrate von Chrom, Aluminium und Eisen.

Im nachfolgenden wird hauptsächlich die Eisen-Gummigallerte beschrieben und die anderen Gallerten nur insofern, als wesentliche Unterschiede festzustellen sind. Dabei ist zu beachten, dass nur dreiwertige Metallsalze, also auch nur dreiwertiges Eisen diese Gelatinierungserscheinungen bedingen. Gibt man zu einer Gummilösung Ferrosulfatlösungen, so beobachtet man zunächst keine Veränderungen. Lässt man aber die Mischung an der Luft stehen, so bildet sich an der mit der Luft in Berührung befindlichen Oberfläche eine braune Schicht der unten näher beschriebenen Gallerte. Gelatinierungserscheinungen können in einem solchen Gemisch auch durch Zusatz von Oxydationsmitteln wie Wasserstoffsuperoxyd hervorgerufen werden. Andererseits kann man eine mit Ferrisalzen gebildete Gallerte durch Zusatz von Reduktionsmitteln wie Natriumhydrosulfit oder Stannochlorid zur Auflösung bringen. Wird zu einer Eisenchloridlösung Gummilösung von einer Konzentration zugesetzt, welche unter 2 % liegt, so lässt sich mit blossem Auge weder ein Farbumschlag noch eine Verdickung der Lösung beobachten. Bei Verwendung von Gummilösungen von höherer Konzentration ergibt sich zunächst mit Zunahme der Konzentration des Eisenchlorides eine immer stärker werdende Bildung von Flocken, welche sich anfänglich beim Umschütteln auflösen unter Bildung immer tiefer gefärbter rotbrauner Lösungen; die Farbe erinnert lebhaft an diejenige eines Eisenhydroxydsoles. Gleichzeitig beobachtet man eine zunehmende Verdik-

ung der Lösung, deren grösste Viskosität mit der intensivsten Färbung zusammenfällt. Bei weiterer Zunahme der Eisenchloridkonzentration zeigt sich eine allmähliche Abnahme der Viskosität und parallel dazu eine Abnahme der Farbintensität, bis schliesslich keine Aenderung in der ursprünglichen Konsistenz der Gummilösung mehr zu beobachten ist. Die Einwirkung von Chromchlorid- und Aluminiumchloridlösungen auf Gummi zeigt ähnliche Erscheinungen. Man beobachtet zunächst keine Verdickung der Lösung, ebenso auch keinen Farbenumschlag. Die Lösung bleibt im Falle der Chromsalze grün, bei Aluminiumsalzen farblos. Die entstehende Chrom-gummi-gallerte verliert beim Stehen ihre grüne Farbe und wird amethystviolett. Die Farbe erinnert an diejenige von Chromhydroxydsolen.

Wird ein Tropfen einer klaren Gummilösung bei Dunkelfeldbeleuchtung unter dem Mikroskop mit Eisenchlorid versetzt, so tritt folgendes ein: Sobald die optisch leere Gummilösung von der Eisenchloridlösung berührt wird, so tritt an der Berührungsstelle eine Trübung ein, welche allmählich in ein Gebilde übergeht, das eine netzartige Struktur aufweist. Durch weiteren Zusatz von Eisenchlorid verschwindet diese netzartige Struktur, um wieder einer fast optisch leeren Flüssigkeit Platz zu machen.

Lässt man eine Gummi-Eisenchloridgallerte 2–3 Tage ruhig stehen, so verliert sie ihr durchsichtiges, glasiges Aussehen, wird milchig trüb und die Farbe wird heller. Die Gallerte scheidet allmählich ein Serum aus und ballt sich zu formlosen Klumpen zusammen, welche sich am Boden des Gefässes ansammeln. Dieser Vorgang verläuft bei verdünnten Gallerten viel rascher als bei konzentrierten. Diese Erscheinung ist vielen Gallerten eigen und ist dem Kolloidchemiker unter dem Namen »Syneräse» bekannt. Dieselbe Erscheinung zeigen die Chrom- und Aluminiumgallerten.

Die Gummi-Eisengallerten sind je nach der Konzentration der Gummilösung und der angewandten Menge des Eisenchlorids steifer oder dünnflüssiger. Mit 25%-iger Gummilösung wird eine sehr steife, dunkelrotbraune Gallerte erhalten, die sich gut schneiden und zerbröckeln lässt. Wird sie in einem Gefäss gut durchgemischt, so fliessen die entstandenen Stücke nur ganz langsam ineinander. Mit kaltem Wasser geschüttelt, löst sich die

Gallerte nicht oder sehr wenig. Mit heissem Wasser dagegen schmilzt sie schnell und löst sich auf. Behandelt man die getrocknete, pulverisierte Eisengummigallerte mit kaltem Wasser, so wird nur ein ganz geringes Aufquellen beobachtet. Mit heissem Wasser quillt dieses Pulver wiederum auf, aber jetzt nur sehr langsam. Wird die Eisengummigallerte mit 95%-igem Alkohol behandelt, so fällt ein Niederschlag aus, der durch seinen Eisengehalt rötlichbraun gefärbt ist. War in der Gallerte ein Ueberschuss an Eisenchlorid vorhanden, so bleibt dieser in Lösung. Der Chemismus der Gallertbildung wird weiter unten näher behandelt. Hier soll nur folgendes erwähnt werden: Bei Zugabe von Säuren wie Essigsäure, Salzsäure, Schwefelsäure löst sich die Gallerte leicht auf und die Lösung nimmt dabei die Farbe des entsprechenden Eisensalzes an. Mischt man die Gummilösung mit Natronlauge oder Ammoniak und gibt nachher Eisenchlorid hinzu, so fällt Eisenhydroxyd aus, ohne dass Koagulierung der Gummilösung eintritt. Die schon gebildete Gummi-Eisengallerte löst sich in einem Ueberschuss von Eisenchlorid.

Zunächst interessierte an der Eisen-Gummigallerte die starke Braunfärbung, die die Vermutung einer starken hydrolytischen Spaltung des Eisenchlorids unter dem Einfluss des Gummis nahelegte. Dann musste durch Dialyse freie Salzsäure abgetrennt werden können. Zu diesem Zwekke wurde eine durch Zusatz von Eisenchloridlösung zu einer 25%-igen Gummilösung hergestellte Gallerte in 30 ccm fassende Pergamenthülsen von Schleicher und Schüll gefüllt und diese alsdann in weithalsige Erlenmeyerkolben von 500 ccm Inhalt, die mit 250 ccm kaltem, destilliertem Wasser gefüllt waren, gebracht. Das Wasser wurde so lange alle 24 Stunden gewechselt, bis es keine Chlorreaktionen mehr zeigte, was nach Verlauf von 6 bis 7 Tagen eintrat. Die Dialysate wurden gesammelt. Die qualitative Analyse der Dialysate lieferte nun neben geringen Mengen von Magnesiumchlorid Calziumchlorid und Eisenchlorid, vor allem aber grosse Mengen freier Salzsäure. Aus diesem qualitativen Befund kann entnommen werden, dass beim Zusatz von Eisenchlorid zu den Gummilösungen eine hydrolytische Spaltung des Eisenchlorids eintritt. Es bildet sich freie Salzsäure, welche die an Gummi gebundenen Magnesium- und Calziumoxyde in Chloride verwandelt. Diese gelangen als solche in das Dialysat. Ueber den Grad der Hydrolyse musste nun eine quantitative Bestimmung

Aufschluss geben. Für diese quantitativen Untersuchungen wurde die Gallerte unter Vermeidung von Eisenchloridüberschuss aus oben beschriebener aschefreier Arabinsäure hergestellt. Im Dialysat wurde nur freie Salzsäure gefunden. Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt:

10 und 20 ccm, die 0,02 gr Eisenoxyd im ccm enthielten, wurden zu 25 ccm 25%-iger Gummilösung zugesetzt und die entstandene Gallerte dialysiert. Die im Dialysat enthaltene freie Salzsäure wurde als Silberchlorid quantitativ bestimmt.

10 ccm $FeCl_3$-lösung gaben 1,0772 g AgCl,
Ber. Cl = 0,2672 g, Gef. Cl = 0,2663 g.

20 ccm $FeCl_3$-lösung gaben 2,1440 g AgCl,
Ber. Cl = 0,5340 g, Gef. Cl = 0,5324 g.

Wie aus diesen Zahlen zu ersehen ist, bestätigt die quantitative Analyse die schon bei den qualitativen Befunden gehegte Vermutung einer vollständigen Hydrolyse des Eisenchlorids. Die kleinen Abweichungen in den Ergebnissen beruhen darauf, dass das Gummi das Eisenchlorid als solches hartnäckig zurückhält und es bedarf einer weitgehenden Ultrafiltration, um alles Chlor zu entfernen. Ferner ist auch bekannt, dass Eisenhydroxyd ebenfalls Eisenchlorid adsorptiv stark zurückhält. Aus diesem Befund ergibt sich ferner, dass bei der Reaktion zwischen Eisenchlorid und Gummi sämtliches mit dem Salz eingeführte Chlorion als wässrige Salzsäure in das Dialysat übergeht, während das Eisenhydroxyd an das Gummi gebunden im Dialysator verbleibt.

Demgegenüber kann nun eingewandt werden, dass eine eine partielle Hydrolyse des Eisenchlorids nicht nur unter dem Einfluss des Gummis, sondern auch unter der Einwirkung des Dialysierprozesses selbst vor sich gehen kann. Nun ist aber bekannt, dass reine Eisenchloridlösungen durch diesen Dialysierungsprozess als in nur ganz geringem Masse hydrolytisch gespalten werden. Weiterhin lässt sich zeigen, dass Eisen-Gummigallerten, die mit Alkohol gefällt waren, nach der Filtration nur Eisenhydroxyd, aber keine Salzsäure zurückhielten.

Die ganze Natur der Eisen-Gummigallerte legte das Vorhandensein einer Adsorptionsverbindung nahe. Berücksichtigte man aber die saure Natur des Gummis, so war das Vorhandensein von chemischer Bindung nicht ohne wei-

teres von der Hand zu weisen. Schliesslich konnten beide Bindungsarten nebeneinander auftreten ohne voneinander scharf abgetrennt zu sein.

Zur Klärung dieser Fragen wurden für eine konstante Menge gelösten Gummis die Mengen von Eisenhydroxyd bestimmt, die bei wechselnden Eisenchlorid-Konzentrationen zur Gallertebildung aufgenommen wurden.

Je 10 ccm einer 10%-igen Arabinsäurelösung wurden mit wechselnden Mengen einer Eisenchloridlösung versetzt, welche, wie durch Titrieren festgestellt wurde, 0,037 g Eisenoxyd in ccm enthielt. Zu jedem in solcher Weise erhaltenen Gemisch wurden 50 ccm 95%-iger Alkohol zugesetzt, das Gemisch durchgeschüttelt, eine Stunde stehen gelassen, bis die Niederschläge sich klar abgesetzt hatten. Der bräunliche Niederschlag wurde danach auf einer Porzellannutsche über ein gehärtetes Papierfilter abgesaugt und hernach mit 95%-igem Alkohol unter Saugen gewaschen, bis das ablaufende Filtrat keine Eisenreaktion mit Rhodanammonium mehr gab. Gewöhnlich reichte für diesen Zweck 100 ccm Alkohol aus. Das Filtrat samt Waschflüssigkeit wurde in einem Messkolben auf 250 ccm mit destilliertem Wasser aufgefüllt und das darin befindliche Eisen in folgender Weise bestimmt:

50 ccm dieser Flüssigkeit wurden auf das Doppelte mit destilliertem Wasser verdünnt und das Eisen als Eisenhydroxyd unter Kochen mit Ammoniak gefallt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit warmem, ammoniakhaltigem, dann mit reinem Wasser ausgewaschen, hernach wurde er auf dem Filter in warmer, verdünnter Salzsäure gelöst und das Filter mit heissem, schwach angesäuertem Wasser nachgewaschen. Der Eisengehalt der salzsauren Lösung wurde mit 0,1 n Kaliumpermanganatlösung titriert.

In ähnlicher Weise wurde mit Aluminiumchlorid und Chromchlorid verfahren. Die Bestimmungen der entsprechenden Sesquioxyde erfolgten in üblicher Weise durch Fällen mit Ammoniak, Filtrieren, Waschen und Wägen in gewogenem Porzellantiegel.

Die gefundenen Zahlen sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengefasst. In diesen Tabellen ist das zugesetzte Eisen mit c, die in den Niederschlag übergegangene Menge mit x und der in Lösung verbliebene Rest mit c – x bezeichnet. Da c und c – x aus den direkten Bestim-

mungen sich ergeben, so wird die Grösse x durch Subtraktion der beiden Werte gefunden. Die mit c, c – x und x bezeichneten Rubriken beziehen sich auf Gramme Fe_2O_3 bzw. Cr_2O_3 und Al_2O_3.

TABELLE 1.

Versuchsreihe mit $FeCl_3$.

ccm	c	C – x	x	Lg c–x	Lg x
2,5	0,0925	0,0136	0,0789	0,1335 – 2	0,8971 – 2
5,0	0,1850	0,0555	0,1295	0,7443 – 2	0,1123 – 1
7,5	0,2622	0,0945	0,1677	0,0952 – 2	0,2243 – 1
10,0	0,3700	0,1661	0,2039	0,2203 – 1	0,3094 – 1
20,0	0,7400	0,4367	0,3033	0,6402 – 1	0,0482 – 1

TABELLE 2.

Versuchsreihe mit $CrCl_3$.

ccm	c	c – x	x	Lg c–x	Lg x
3,0	0,0930	0,0255	0,0675	0,4048 – 2	0,8293 – 2
5,0	0,1450	0,0555	0,0895	0,7408 – 2	0,9510 – 2
7,5	0,2050	0,0956	0,1095	0,9805 – 2	0,0402 – 1
10,0	0,2830	0,1580	0,1250	0,1986 – 1	0,0969 – 1
20,0	0,5410	0,3760	0,1640	0,5752 – 1	0,2148 – 1

TABELLE 3.

Versuchsreihe mit $AlCl_3$.

ccm	C	c – x	x	Lg c–x	Lg x
5,0	0,0642	0,0302	0,0340	0,4800 – 2	0,5315 – 2
7,5	0,0952	0,0564	0,0390	0,7513 – 2	0,5911 – 2
10,0	0,1285	0,0848	0,0447	0,9284 – 2	0,6503 – 2
20,0	0,2576	0,2008	0,0568	0,3028 – 1	0,7543 – 2
25,0	0,3212	0,2365	0,0847	0,3738 – 1	0,9278 – 2

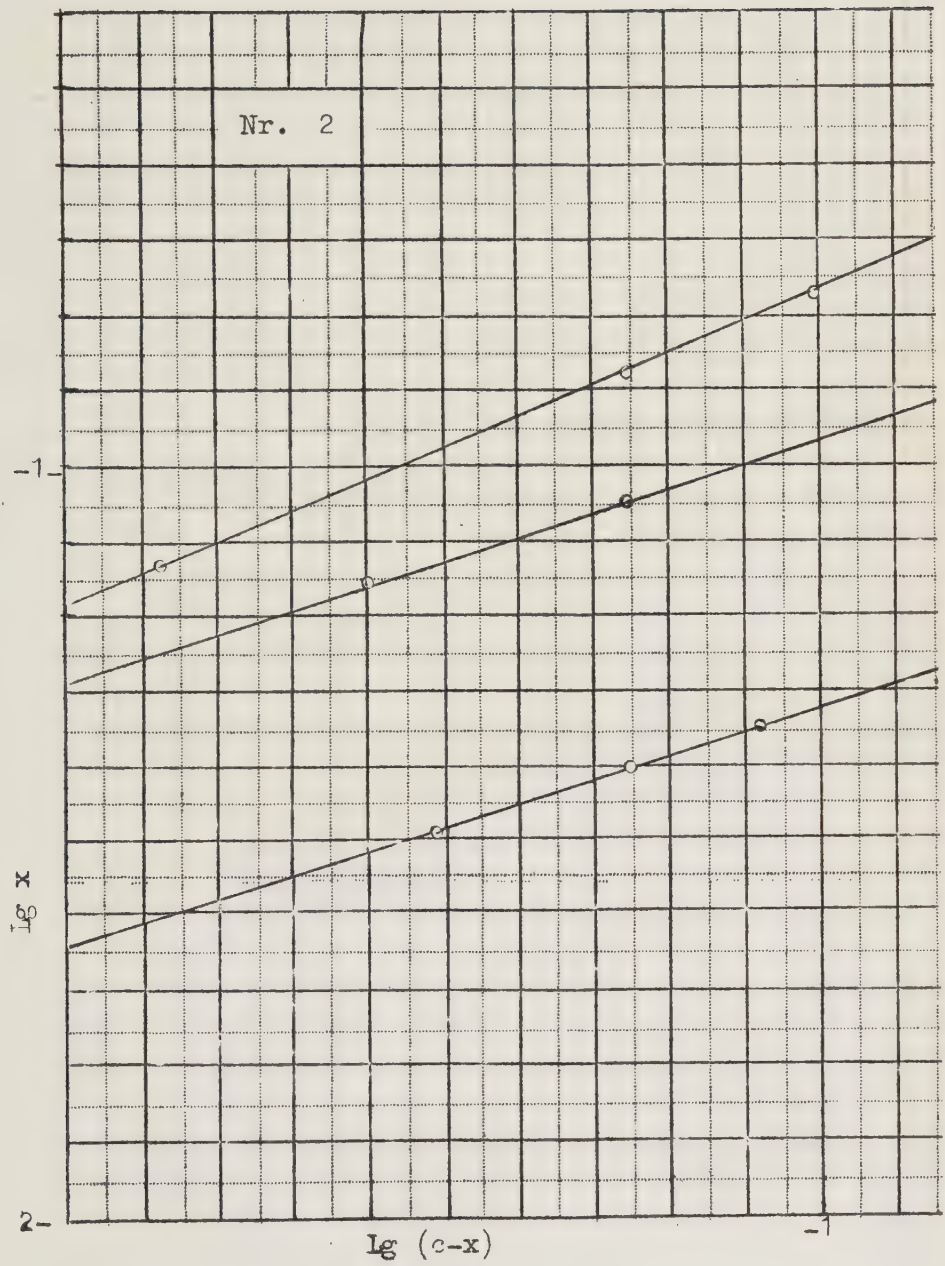
Durch Eintragen des x-Wertes auf der Ordinate und des c-x Wertes auf der Abszisse eines rechtwinkligen Achsensystems ergibt sich folgendes:

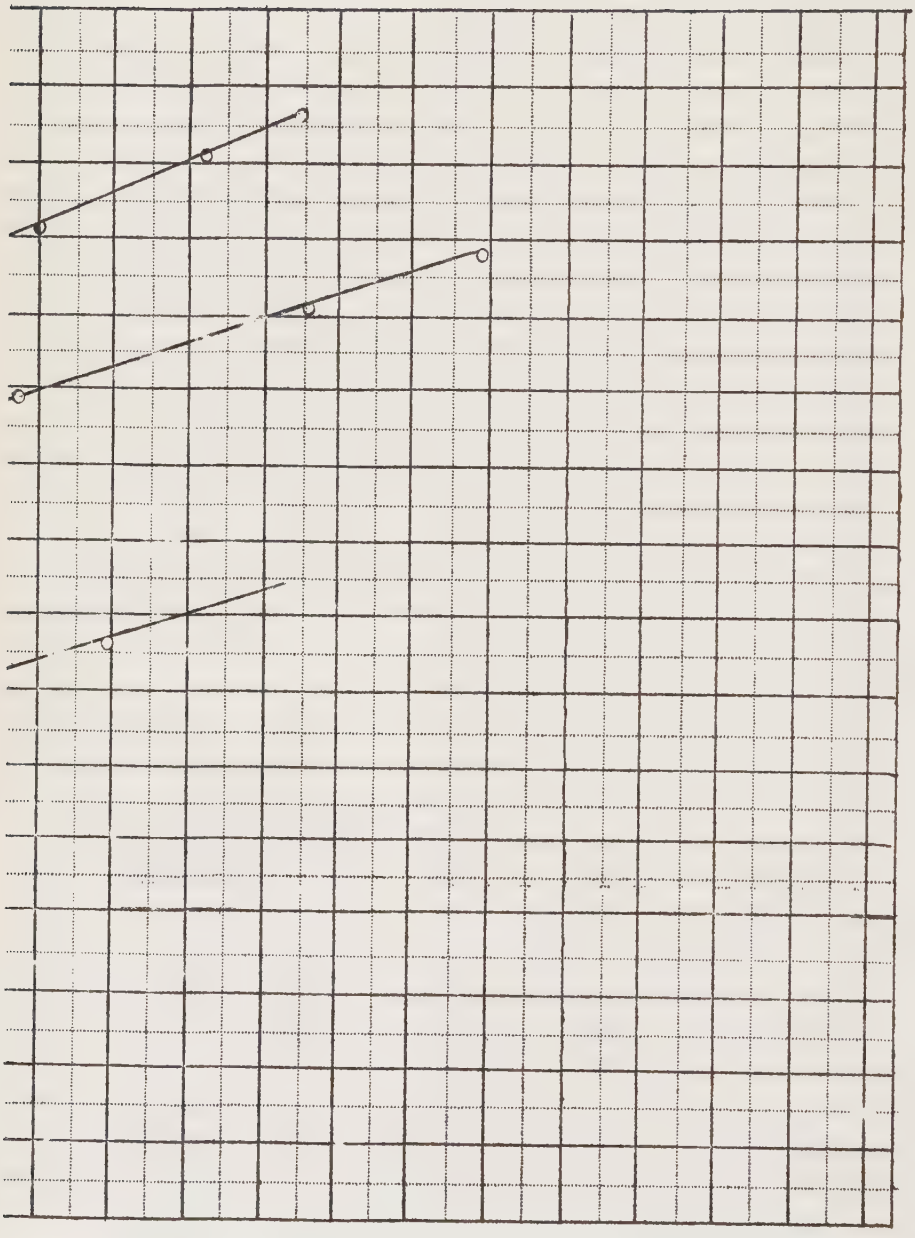
Die für alle drei Sesquioxyde konstruierten Kurven zeigen einen übereinstimmenden Verlauf. Während für die chemische Bindung eine Gerade parallel zur Abszisse oder ein treppenartiger Verlauf der Kurve charakteristisch ist, ist der Verlauf der hier konstruierten Kurven ein zusammenhängend kontinuierlicher.

Werden die gewonnenen Zahlen nach von Freundlich angegebener Methode ausgewertet, so ergibt sich, dass die Kurven als Adsorptionskurven angesehen werden kön - nen. Nach Freundlich muss nämlich der charakteristische Anfangsteil der Kurve einer Adsorptionsformel $x = k (c - x)^n$ gehorchen. Dabei sind x die von einer gegebenen Menge Gummi absorbiertes Metalloxyd, c die Anfangskonzentration, c - x die Gleichsgewichts- oder Endkonzentration nach stattgefundener Adsorption. k und n stellen zwei Konstante dar. Zur Prüfung der Formal logarithmiert man diese Gleichung und erhält

$$\mathrm{Lg}\ x = \mathrm{Lg}\ k + n \cdot \mathrm{Lg}\ (c - x).$$

Dies ist die Gleichung einer Geraden. Logarithmiert man die erhaltenen experimentellen Werte und trägt sie in einem entsprechenden Diagramm ein, so erhält man für alle drei Salze wie die Diagramme zeigen, mit genügender Genauigkeit eine Gerade so wie die Theorie sie erfordert.


Nr. 2
-1
2-
lg x
lg (c-x)
-1



2. Untersuchungen über den Einfluss der Sesquioxydsalze auf die Viskosität der Gummilösungen.

Die Adsorption von Sesquihydroxyden an Gummi ist begleitet von einer Zunahme der Lösungen an Zähigkeit, also von einer vornehmlich kolloidchemischen Erscheinung. Um diesen Aenderungen der Zähigkeit einen zahlenmässigen Ausdruck zu geben, wurde die Viskosität von Gummi-Metallsalzgallerten verschiedener Zusammensetzung gemessen. Es erwies sich als sehr vorteilhaft, dass das Gummi wie alle solvatisierten Emulsoide sehr empfindlich auf jeden Elektrolytzusatz und jede Zustandsänderung mit einer Aenderung der Viskosität reagiert. Obwohl sich durch die bekannten Formeln von Poiseuille und Einstein die absolute Viskosität einer Lösung leicht aus experimentellen Daten errechnen lässt, genügt für einen kritischen Vergleich verschiedener Lösungen das Studium der relativen Viskosität vollauf. Sie ist proportional der absoluten Viskosität und definiert als die Zähigkeit einer Lösung bezogen auf die des Wassers. Anders geschrieben lautet die Beziehung

$$N = \frac{\text{Durchlaufszeit der zu untersuchenden Flüssigkeit}}{\text{Durchlaufszeit des Wassers}}$$

N ist die relative Viskosität.

Von den bestehenden Viskosimetern verschiedener Systeme von Hess, Couette, Vogel-Osag, Ostwald war das letztere seiner Einfachheit wegen besonders geeignet. Da Flüssigkeiten von verschiedener Viskosität zu untersuchen waren, so wurden dazu Viskosimeter von entsprechenden Wasserwerten verwendet. Die Bestimmungen erfolgten in der Weise, dass 30 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit in das Viskosimeter eingeführt wurden. Die Bestimmungen wurden bei einer konstanten Temperatur ausgeführt. Als Thermostat diente ein grosser 3-Liter fassender Wasserbecher, der von einer kleinen Gasflamme erwärmt wurde. Die Temperatur des Wassers wurde mittels eines in Zehntelgrade geteilten Thermometers bestimmt. Ein anderes Thermometer zeigte die Temperatur direkt im Viskosimeter an. Nach Ausgleich der Aussen- und Innentemperatur wurde die Flüssigkeit mittels einer Druckbirne in dem kapillaren Schenkel bis über den oberen

Strich hinaufgesaugt und die Abflusszeit zwischen dem oberen unteren Strich mit Hilfe einer Stoppuhr auf eine Fünftel Sekunde genau abgelesen. Es wurde festgestellt, dass während der Versuchsdauer irgendwelche ins Gewicht fallende Temperaturänderungen des Viskosimeterinhaltes nicht stattfanden. Die Ablesungen, die sehr wenig von einander differierten, wurden mehrmals wiederholt und der Mittelwert berechnet. Als Lösungen wurde 10%-iges, reines Gummisol verwendet, das jeweils nach Bedarf verdünnt wurde. Da es während einer Zeitdauer von einigen Wochen zur Verwendung kam, so konnten Zweifel geltend gemacht werden, ob die Viskosität dieser Lösung während der ganzen Versuchsdauer unverändert bleibt. Deshalb wurden während der Versuchsdauer immer wieder für jede Versuchsreihe eine Viskositätsbestimmung ausgeführt und diese ergaben für die hier in Frage kommenden Versuchszeiten übereinstimmende Resultate, wie folgende Zahlen zeigen.

Die relative Viskosität einer 5%-igen Gummilösung ist 3,4, nach einer Woche 3,39, nach 2 Wochen 3,39.

Die relative Viskosität einer 10%-igen Lösung ist 6,50, nach einer Woche 6,50, nach 2 Wochen 6,49.

Bei jeder Versuchsreihe wurde die Bestimmung des Wasserwertes erneut ausgeführt.

Um Vergleichszahlen für die Untersuchungen über den Einfluss der in Frage kommenden Salze zu gewinnen, wurde zunächst die Viskosität von Gummilösungen verschiedener Konzentration bei gleicher Temperatur und einer Lösung von konstanter Konzentration bei verschiedenen Temperaturen bestimmt.

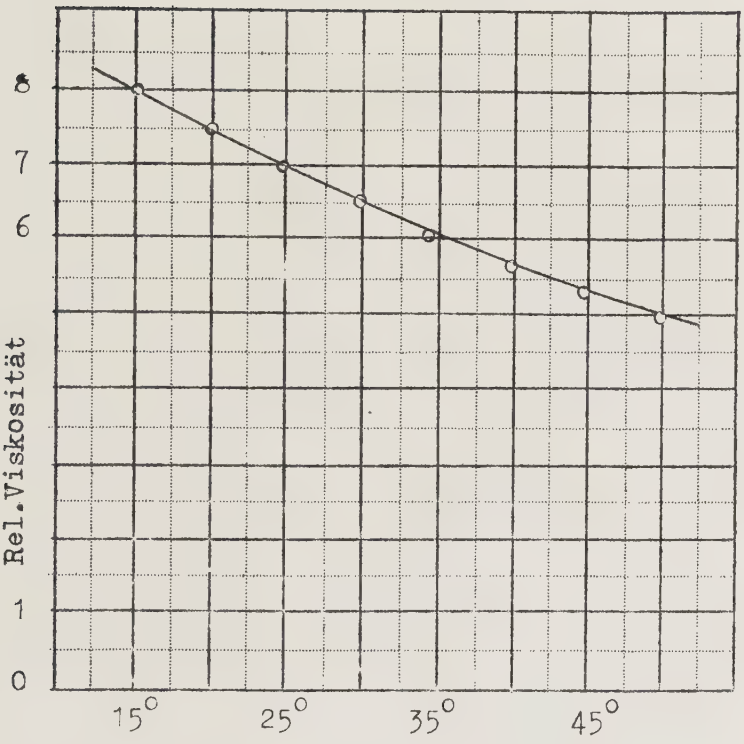
TABELLE 1

Viskosität von Gummilösungen verschiedener Konzentration.

Konz. in %	Durchlaufszeit	Relative Viskosität
1	64,5 sec.	1,29
2	79	1,6
3	104	2,08
4	147	2,92
5	170	3,4
10	324	6,5
12	390	7,8
20	642	12,8
Wasserwert = 50; Temperatur = 20		

Nr. 3.

Einfluß der Temperaturänderungen auf die Viskosität einer 12%ihen Gummilösung.



Aus diesen Zahlen ergibt sich, dass entsprechend der Zunahme der Konzentration die Viskosität der Lösungen direkt proportional wächst.

TABELLE 5

Einfluss von Temperaturänderungen auf die Viskosität einer Gummilösung von 12 %.

Temperatur	Wasserwert	Durchlaufszeit	Relat.Visc.
15°	53,5	427,5	8,0
20°	50,0	382,5	7,7
25°	46,0	327	7,1
30°	42,5	276,4	6,5
35°	39,0	246	6,3
40°	37,5	221	5,9
45°	37,2	208	5,6
50°	35	186	5,3

Mit steigender Temperatur nimmt die Viskosität ab. Diese Ergebnisse stehen in vollem Einklang mit den Resultaten der oben zitierten Arbeiten von Merveau [1] sowie Kruyt und Tendeloo[2].

Zur Untersuchung des Einflusses der Metallsalze auf die Bildung von Gummigallerten gelangten Chloride, Sulfate, Nitrate sowie Hydroxydsole von folgenden dreiwertigen Metallen zur Verwendung: Eisen, Chrom und Aluminium. Die Eisenchloridlösung von bestimmter Konzentration wurde in steigenden Mengen in Reagensgläser gebracht und mit Wasser auf ein gleiches Volumen aufgefällt. Diese Lösungen wurden danach mit 20 ccm Gummilösung von bestimmtem Gehalt versetzt und bis zu homogener Verteilung geschüttelt. Dabei war zu beachten, dass Gemische von Gummi wie auch sonst Lösungen von hydrophilen Kolloiden zur Schaumbildung neigen, weshalb das Mischen durch langsames Schwenken ausgeführt werden musste. In Uebereinstimmung mit dem oben angeführten blieb zunächst die Mischung bei Zugabe von kleineren Mengen Eisenchlorid vollkommen klar. Erreicht die Eisenmenge eine Grösse von

1) Dissert. Paris 1910.
2) Koll.chem.Beihefte 29, 396 (1930).

0,01 g Fe_2O_3 im ccm, so tritt Flockenbildung ein, welche allmählich zunimmt. Beim Schütteln verschwinden die Flocken unter gleichmässiger Verteilung in der Flüssigkeit. Bei zunehmendem Eisengehalt muss darauf geachtet werden, dass die Flüssigkeiten sofort nach dem Zusammenbringen innig durchgemischt werden, da sonst die entstehenden Flocken sich nicht mehr verteilen lassen, was die Bestimmung der Viskosität unmöglich machen kann. Unter Beachtung dieser Vorsichtsmassregeln erhält man Gemische von zunehmender Dickflüssigkeit, bis schliesslich eine schwer bewegliche Gallerte entsteht, welche bei weiterer Zunahme des Eisengehaltes sich auflöst. Bei diesen Versuchen war zu beachten, dass die Viskosität eines solchen Gemisches während des Versuches selbst sich ändern kann. Insbesondere bezog sich das auf Gemische, deren Zähigkeit sich unweit des Maximums befand. Diese Versuche erforderten daher eine gewisse Vorsicht bei der Ausführung, darin bestehend, dass die Bestimmung der Viskosität möglichst schnell vorgenommen und in gleichen Zeitabständen vom Moment der Herstellung des Gemisches an ausgeführt wurde. Es ist zu bemerken, dass selbst unter Beachtung dieser Vorsichtsmassregeln die erhaltenen Zahlen nicht der Ausdruck einer stationären Viskosität sind sondern ein Mittelwert für die Viskositätsänderungen, die während einer bestimmten Versuchszeit vor sich gehen. Wie die Viskosität eines Gemisches aus Gummi und Eisenoxydsalzlösungen im Laufe der Zeit sich ändern kann, zeigen die Zahlen der folgenden Tabelle.

TABELLE 6

Einfluss der Zeit auf die Viskosität eines Eisen-Gummigemisches: Gummilösung 5%-ig, Fe_2O_3 0,0008 g/ccm.

''Zeit	Durchlaufszeit/sec.	Relat. Viskosität
nach 0 Min.	66	5,07
" 5 "	73	5,6
" 10 "	78	6,0
" 25 "	80	6,15
" 45 "	84	6,45
" 60 "	105	8,1
" 180 "	124	9,55

Der Wasserwert betrug 13, die Temperatur 20°.

Einfluss von Ferrisalzlösungen verschiedener Konzentration auf die relative Viskosität von Gummilösungen verschiedener Konzentration.

TABELLE 7

Einfluss von Eisenchloridlösung von 0,02 g Fe_2O_3 pro ccm auf 12%-ige Gummilösung.

gr. Fe_2O_3/ccm Fe-Gummi-Gem.	gr. Fe_2O_3 total	Durchlaufs-zeit in sec.	Relative Viskosität
0	0	181,4	7,8
0,00017	0,005	165	7,0
0,00033	0,01	151	6,45
0,0005	0,015	142	6,05
0,0007	0,020	134	5,70
0,0008	0,025	130	5,55
0,001	0,030	107	4,57
0,0012	0,035	142	6,1
0,013	0,040	158	6,75
0,0015	0,045	170	7,25
0,0017	0,050	190	8,15
0,0018	0,055	260	11,1
0,0020	0,060	Das Gemisch ist vollkommen	
0,0023	0,070	erstarrt; ein Ausfliessen	
0,0040	0,160	findet nicht statt.	
0,0060	0,180	235	10,1
0,0067	0,200	182	7,5

Wasserwert = 13 , Temperatur = 20°.

Wie aus den Zahlen dieser Tabelle hervorgeht, findet mit der Zunahme des Gehaltes an Eisenchlorid zunächst eine Verflüssigung des Gemisches statt, so dass dabei die Viskosität unter derjenigen der reinen Gummilösung zu liegen kommt. Steigt der Gehalt an Eisenchlorid über 0,01 gr Fe_2O_3 im ccm, so tritt umgekehrt eine Verdickung des Gemisches ein, bis schliesslich bei einem Gehalt an Fe_2O_3 von 0,02 gr im ccm eine Erstarrung des Gemisches zu einer Gallerte erfolgt, so dass das Ausfliessen aufhört. Mit weiterer Zunahme des Eisengehaltes tritt wieder eine schnelle Verflüssigung der Gallerte ein, bis schliesslich eine relative Viskosität erreicht wird, welche noch unterhalb der Viskosität der reinen Gummilösung liegt. Wie oben gezeigt worden ist, lässt sich ein Wende-

punkt in der Viskosität bei einem Gummigehalt der Lösung von 12 % nicht feststellen und zwar infolge der Erstarrung des Gemisches. Es wurden deshalb diese Versuche mit Gummilösungen kleinerer Konzentration ausgeführt. Es sollte dabei auch festgestellt werden, welchen Einfluss die Konzentration des Gemisches auf den Verlauf der Viskosität ausübt. Bei Versuchen mit 1%-igen und 3%-igen Gummilösungen wurde ein Viskosimeter vom Wasserwert 50 verwendet, welches eine grössere Empfindlichkeit besitzt und somit bei kleineren Aenderungen der Viskosität genauere Werte lieferte.

TABELLE 8

Einfluss von Eisenchloridlösung von 0,02 g Fe_2O_3/ccm auf 5%-ige Gummilösung.

gr. Fe_2O_3/ccm Fe-Gummi-Gem.	gr. Fe_2O_3 total	Durchlaufs-zeit in sec.	Relative Viskosität
0	0	44,2	3,4
0,00033	0,01	32	2,46
0,0007	0,02	34	2,62
0,0013	0,04	61	4,7
0,0017	0,05	92	7,07
0,0020	0,060	123	9,45
0,0027	0,080	106	8,15
0,0033	0,100	80	6,15
0,0047	0,140	56	4,3
0,0053	0,160	44	3,8
0,0067	0,200	39	3,0
Wasserwert = 13, Temperatur = 20°.			

TABELLE 9

Einfluss von Eisenchloridlösung von 0,02 g Fe_2O_3/ccm auf 3%-ige Gummilösung.

gr. Fe_2O_3/ccm Fe-Gummi-Gem.	gr. Fe_2O_3 total	Durchlaufs-zeit in sec.	Relative Viskosität
0	0	104	2,08
0,00033	0,010	82	1,64

gr. Fe_2O_3/ccm Fe-Gummi-Gem.	gr. Fe_2O_3 total	Durchlaufs-zeit in sec.	Relative Viskosität
0,0007	0,020	67	1,34
0,0013	0,040	65	1,30
0,0020	0,060	107,4	2,14
0,027	0,080	164	3,28
0,0033	0,100	145	2,9
0,0040	0,120	125	2,52
0,0047	0,140	98	1,96
0,0053	0,160	96	1,94
Wasserwert = 50, Temperatur = 20°.			

TABELLE 10

Einfluss von Eisenchloridlösung von 0,02 gr Fe_2O_3/ccm auf 1%-ige Gummilösung.

gr. Fe_2O_3/ccm Fe-Gummi-Gem.	gr. Fe_2O_3 total	Durchlaufs-zeit in sec.	Relative Viskosität
0	0	64,8	1,29
0,00033	0,010	51,4	1,05
0,0007	0,020	49	0,98
0,0013	0,040	48	0,96
0,0020	0,060	50,6	1,02
0,0027	0,080	48,8	0,97
0,0033	0,100	48,6	0,97
Wasserwert = 50 , Temperatur = 20°.			

Vergleicht man die Zahlen der obigen Tabellen miteinander, so kann zunächst festgestellt werden, dass bei der kleinsten untersuchten Konzentration von 1 % eine Aenderung der Viskosität bei zunehmenden Mengen Eisenchlorid kaum stattfindet. Wird aber der Gehalt an Gummi in der Lösung erhöht, so verläuft die Kurve anfangs analog der schon bei der 12%-igen beschriebenen; d.h. es findet zunächst eine Viskositätsabnahme statt, nachher eine Zunahme, welche nach Erreichung eines Maximums bis unter die Viskosität der Ausgangslösung sinkt. Ein wesentlicher Unterschied besteht aber darin, dass mit abnehmender Konzentration der Gummilösung die Kurve

viel flacher verläuft. Ergab sich aus obigem eine gewisse Gesetzmässigkeit in den Aenderungen der Viskosität von Gummilösungen verschiedener Konzentration unter dem Einfluss von zunehmenden Mengen Eisenchlorids bei gewöhnlicher Temperatur, so war es von Interesse zu erfahren, ob diese Gesetzmässigkeit bestehen blieb im Falle, wo eine Gallertebildung infolge erhöhter Temperatur ausgeschlossen ist. Die entsprechenden Versuche wurden bei 50° ausgeführt und ergaben folgende Zahlen:

TABELLE 11

Einfluss von Eisenchloridlösung von 0,02 g Fe_2O_3/ccm auf 12%-ige Gummilösung bei 50°.

gr. Fe_2O_3/ccm Fe-Gummi-Gem.	gr. Fe_2O_3 total	Durchlaufszeit in sec.	Relative Viskosität
0,0018	0,055	56	3,1
0,0020	0,060	77	4,25
0,0023	0,070	231	12,8
0,0027	0,080	246	13,7
0,0030	0,090	170	9,45
0,0033	0,100	150	8,35
0,0037	0,110	141,6	7,85
0,0040	0,120	91	5,0
0,0047	0,140	64,4	3,6
0,0053	0,160	47	2,6

Wie aus obigen Zahlen zu ersehen ist, besteht kein wesentlicher Unterschied im Verlauf der Viskosität bei Temperaturen von 50° und 20°. Es wurde weiter die Frage gestellt, von welchem Einfluss auf die Viskosität bei Einwirkung von Ferrisalzen auf Gummilösungen die Natur des Anions ist. Zu diesen Versuchen wurde eine 5%-ige Gummilösung verwendet und Lösungen von Ferrisulfat und Ferrinitrat von gleicher Fe-Jonen-Konzentration wie die benutzte Eisenchloridlösung. Die entsprechenden Resultate sind in folgenden Tabellen zusammengefasst.

TABELLE 12

Einfluss von Ferrisulfatlösung von 0,02 g Fe_2O_3/ccm auf 5%-ige Gummilösung.

gr. Fe_2O_3/ccm Fe-Gummi-Gem.	gr. Fe_2O_3 total	Durchlaufs-zeit in sec.	Relative Viskosität
0	0	44,2	3,4
0,0004	0,0125	31	2,38
0,0008	0,025	29	2,23
0,0017	0,050	45	3,46
0,0021	0,063	82	6,3
0,0025	0,075	130	10
0,0033	0,100	162	12,45
0,0037	0,112	110	8,45
0,0042	0,125	85	6,52
0,0050	0,150	63	4,35
0,0058	0,175	47	3,7
0,0067	0,200	38	2,9

Wasserwert = 13, Temperatur = 20°.

TABELLE 13

Einfluss von Ferrinitratlösung von 0,02 g Fe_2O_3/ccm auf 5%-ige Gummilösung.

gr. Fe_2O_3/ccm Fe-Gummi-Gem.	gr. Fe_2O_3 total	Durchlaufs-zeit in sec.	Relative Viskosität
0	0	44,2	3,4
0,00025	0,0075	37	2,85
0,0005	0,015	35	2,7
0,0015	0,045	30	2,31
0,0020	0,060	29	2,23
0,0025	0,075	33	2,54
0,0030	0,090	41	3,15
0,0035	0,105	60	4,6
0,0040	0,120	100	7,7
0,0045	0,135	85	6,5
0,0050	0,150	73	5,6
0,0075	0,225	44	3,4
0,0100	0,300	37	2,85

Wasserwert = 13 Temperatur = 20°.

Vergleicht man die für die drei Salze gewonnenen Zahlen, so kann man feststellen, dass ein wesentlicher Unterschied in ihrem Verlauf nicht besteht und dass somit der ausschlaggebende Einfluss auf die Gummilösung vom Kation ausgeübt wird.

Aus der Gesamtheit der beschriebenen Versuche über die Einwirkung von Eisenoxydsalzen auf Gummilösungen geht hervor, dass die beobachteten Zustandsänderungen der Gummilösungen im engsten Zusammenhang mit der Bildung von Gummi-Eisenverbindungen stehen. Dass dabei ein Freiwerden der Säure stattfindet, ist in diesen Versuchen bewiesen worden. Es war daher von Interesse zu prüfen, ob die gleichen Zustandsänderungen sich zeigen werden, wenn das Eisenoxyd als säurefreies Eisenhydroxydsol zur Einwirkung kommt. Das Eisenhydroxydsol wurde in folgender Weise hergestellt:

Zu 200 ccm kochendem Wasser wurden tropfenweise 30 ccm einer frisch hergestellten 3%-igen Eisenchloridlösung zugesetzt. Es bildete sich ein intensiv rotbraun gefärbtes Sol, das einer Dialyse in der Wärme unterworfen wurde, bis das Sol keine Reaktion auf Chlorionen mehr gab. Das auf diese Weise hergestellte Sol hält sich beliebig lange und enthält 0,015 gr. Fe_2O_3/ccm. Die Viskositätsbestimmungen wurden in üblicher Weise ausgeführt. Beim Vermischen der Gummilösung mit dem Sol wurden weder Flockenbildung noch Auftreten von Verdickungen bemerkt. Diese Beobachtung steht in Uebereinstimmung mit einem mikroskopischen Befund von Haller[1], wonach bei Zugabe von Eisenhydroxydsol zu einer Gummilösung eine gleichmässige Verteilung des Sols in der Lösung stattfindet.

TABELLE 14

Einfluss von Eisenhydroxydsol von 0,015 g Fe_2O_3/ccm auf 5%-ige Gummilösung.

gr. Fe_2O_3/ccm Fe-Gummi-Gem.	gr. Fe_2O_3 total	Durchlaufszeit in sec.	Relative Viskosität
0	0	44,2	3,4
0,00025	0,0075	44	3,4
0,00050	0,0150	44	3,4
0,00100	0,0300	44,1	3,4
0,00200	0,0600	43,8	3,4
0,00300	0,0900	44,	3,4
Wasserwert = 13, Temperatur = 20°.			

1) Mell.Text.Ber.9, 583 (1928).

Im Gegensatz zu Lösungen von $FeCl_3$ bleiben kolloide Fe(OH) -Sole ohne jede Wirkung auf die Viskosität der Gummilösung.

Nun kann man annehmen, dass die Teilchen des fertigen Eisenhydroxydsoles eine sehr grosse Hydrationshülle besitzen, die sie wenig beweglich macht. Das Eisenhydroxydsol, das durch die Hydrolyse von $FeCl_3$-lösungen unter dem Einfluss von Gummi entsteht, besitzt diese Hülle dagegen nicht und kann dadurch leicht von Gummiteilchen eingehüllt und vom Gummi adsorbiert werden.

Wie schon in der Einleitung erwähnt worden ist, üben die Chrom- und Aluminiumsalze eine ähnliche Wirkung auf die Gummilösungen aus wie die Ferrisalze. Folgende Versuche sollten einen Vergleich ermöglichen zwischen dieser Wirkung der drei Sesquioxydsalze. Zu diesen Versuchen wurden Chloride, Sulfate von Chrom und Aluminium benutzt. Schon ein vorläufiger Vergleich zeigte, dass die gelatinierende Wirkung von Chrom- und Aluminiumsalzen wesentlich schwächer ist als diejenige der Ferrisalze. Aus diesem Grunde wurden die Vergleichsversuche nicht mit Lösungen gleicher Molarität, sondern von gleicher Konzentration ausgeführt. Die Wirkung von Chrom- und Aluminiumsalzen bei einem Molargehalt, welcher einer Lösung von 2 % Fe_2O_3 entspricht, ist nämlich so schwach, dass Aenderungen in der Viskosität kaum beobachtet werden können.

TABELLE 15

Einfluss von Chromichloridlösung von 0,02 g Cr_2O_3/ccm auf eine 5%-ige Gummilösung.

gr. Cr_2O_3/ccm Cr-Gummi-Gem.	gr. Cr_2O_3 total	Durchlaufszeit in sec.	Relative Viskosität
0	0	44,2	3,4
0,0012	0,037	37	2,84
0,0025	0,075	31	2,38
0,0050	0,150	32	2,46
0,0075	0,225	34	2,65
0,0100	0,300	49	3,78
0,0125	0,375	54	4,15
0,0150	0,450	62	4,76
0,0175	0,525	59	4,64

gr. Cr_2O_3/ccm Cr-Gummi-Gem.	gr. Cr_2O_3 total	Durchlaufs-zeit in sec.	Relative Viskosität
0,0200	0,600	53	4,07
0,0250	0,750	46,5	3,68
Wasserwert = 13, Temperatur = 20°.			

TABELLE 16

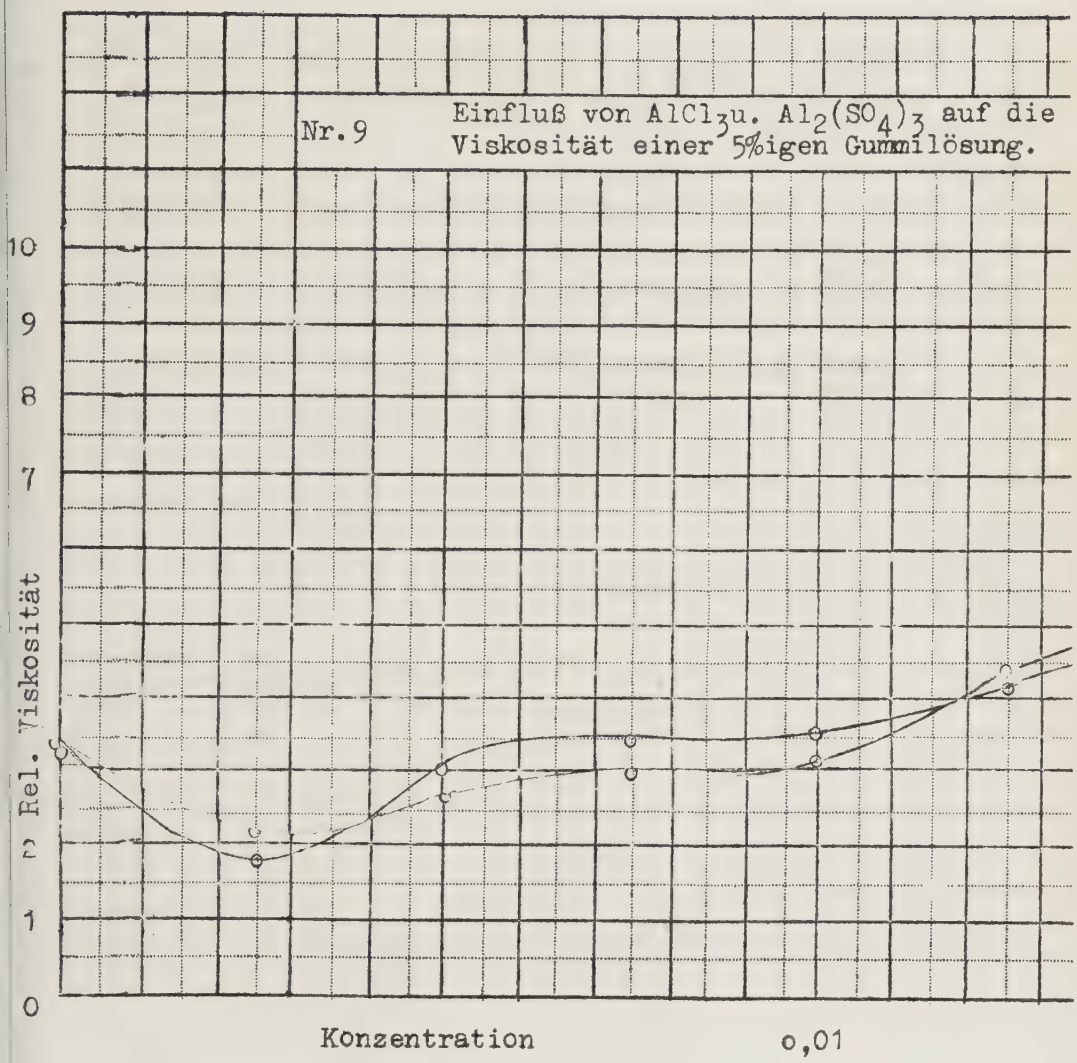
Einfluss von Chromisulfatlösung von 0,02 gr Cr_2O_3/ccm auf eine 5%-ige Gummilösung.

gr. Cr_2O_3/ccm Cr-Gummi-Gem.	gr. Cr_2O_3 total	Durchlaufs-zeit in sec.	Relative Viskosität
0	0	44,2	3,4
0,00125	0,037	43,2	3,32
0,0050	0,150	32	2,46
0,0075	0,225	53	4,07
0,0100	0,300	64,8	4,98
0,0125	0,375	72,4	5,56
0,0150	0,450	61,4	4,72
0,0175	0,525	57,2	4,3
0,0200	0,600	51	3,93
0,0250	0,750	47,4	3,7
Wasserwert = 13, Temperatur = 20°.			

TABELLE 17

Einfluss von Aluminiumchloridlösung von 0,02 g Al_2O_3/ccm auf eine 5%-ige Gummilösung.

gr. Al_2O_3/ccm Al-Gummi-Gem.	gr. Al_2O_3 total	Durchlaufs-zeit in sec.	Relative Viskosität
0	0	65,6	3,4
0,0012	0,037	43,5	2,29
0,005	0,150	56	2,95
0,0075	0,225	61	3,2
0,0100	0,300	64	3,36
0,0125	0,375	85	4,47
0,0150	0,450	93	4,9
0,0175	0,525	108	5,7
0,0200	0,600	119	6,25
0,0250	0,750	82	4,3
Wasserwert = 19, Temperatur = 20°.			


Nr. 9
Einfluß von $AlCl_3$ u. $Al_2(SO_4)_3$ auf die Viskosität einer 5%igen Gummilösung.
10
9
8
7
1
0
Rel. Viskosität
Konzentration
0,01

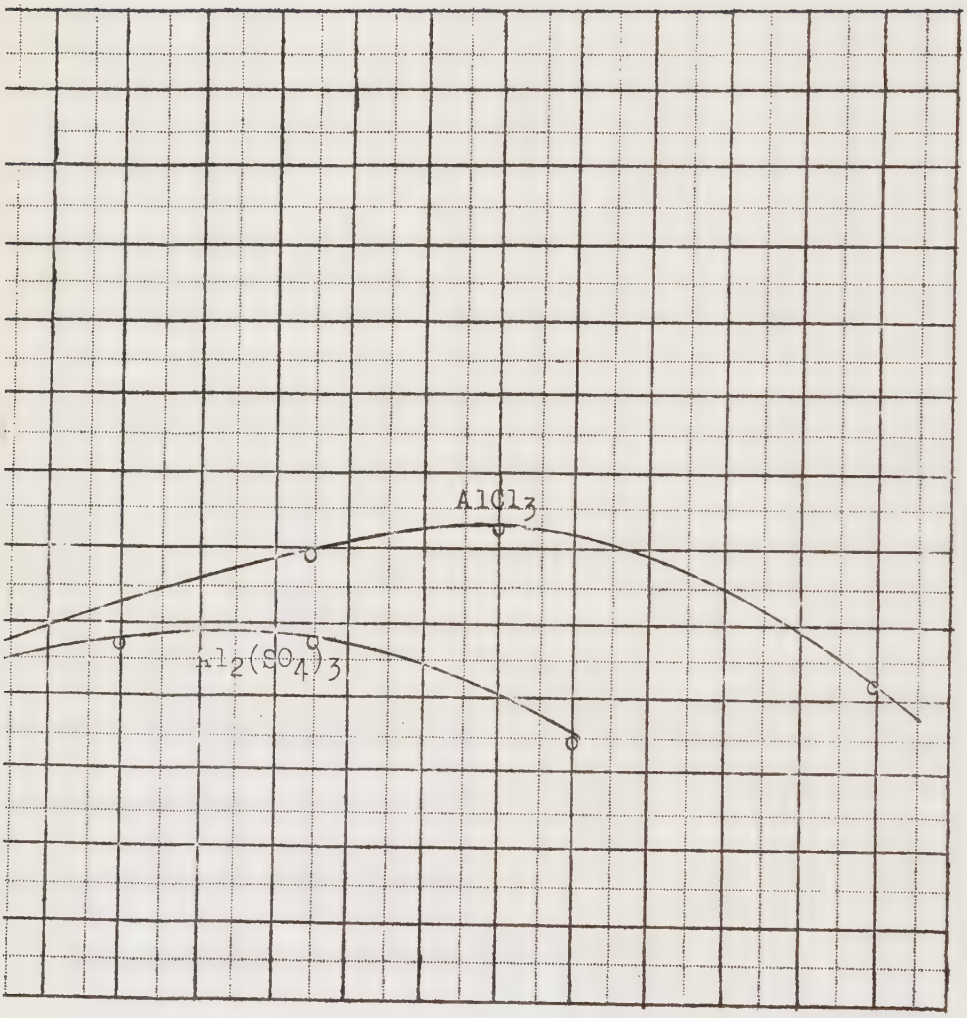

AlCl3
Al2(SO4)3
0,02

TABELLE 18

Einfluss von Aluminiumsulfatlösung von 0,02 g Al_2O_3/ccm auf eine 5%-ige Gummilösung.

gr. Al_2O_3/ccm Al-Gummi-Gem.	gr. Al_2O_3 total	Durchlaufs-zeit in sec.	Relative Viskosität
0	0	65,6	3,4
0,00125	0,037	38	2,0
0,005	0,150	59	3,1
0,0075	0,225	66	3,47
0,0100	0,300	70	3,68
0,0125	0,375	82	4,32
0,0150	0,450	94	4,95
0,0175	0,525	91	4,8
0,0200	0,600	65	3,4

Wasserwert = 19, Temperatur = 20°.

Aus den Zahlen der Tabellen 7 bis 18 ergibt sich zunächst, dass die Viskositätsänderungen unter dem Einfluss von allen drei Sesquioxyden ähnlich verlaufen. Die Viskosität nimmt zunächst ab, steigt dann mit zunehmender Konzentration der Salzlösung bis zu einem Maximum, um nachher wieder stark zu sinken. In quantitativer Hinsicht aber besteht ein sehr grosser Unterschied, da die Aluminium- und Chromsalze wesentlich schwächer wirken als die Eisensalze.

Im Gegensatz zu den Salzen der Sesquioxyde, welche auf Gummilösungen verdickend wirken, drücken die Salze von ein- und zweiwertigen Metallen die Viskosität von Gummilösungen herunter. Die Versuche wurden in üblicher Weise ausgeführt und ergaben folgende Resultate:

TABELLE 19

Einfluss von Natriumchloridlösungen von 10% (0,1 gr/ccm) auf die Viskosität einer 5%-igen Gummilösung.

gr.NaCl/ccm	Durchlaufszeit in sec.	Relat.Viskosität
0	44,2	3,4
0,0017	32	2,46
0,0033	30,5	2,31
0,0070	30	2,3
0,0100	30	2,3

gr.NaCl/ccm	Durchlaufszeit in sec.	Relat.Viskosität
0,013	29	2,23
0,017	29,5	2,26
Wasserwert = 13, Temperatur = 20°		

TABELLE 20

Einfluss von Natriumsulfatlösung von 10% (0,1 gr/ccm) auf die Viskosität einer 5%-igen Gummilösung.

gr.Na_2SO_4/ccm	Durchlaufszeit i.sec.	Relat.Viskosität
0	44,2	3,4
0,0017	33	2,57
0,0033	31	2,4
0,0066	30	2,3
0,010	29	2,26
0,013	29	2,23
0,017	28,5	2,2
Wasserwert = 13, Temperatur = 20°.		

Aus diesen Tabellen ist zu ersehen, dass ein- und zweiwertige Elektrolyte, besonders in geringen Konzentrationen, die Viskosität einer Gummilösung stark herabdrükken. Diese Ergebnisse stehen in Uebereinstimmung mit den Arbeiten von Spencer und Drummont[1] sowie Kruyt und Tendeloo[2].

Eine ähnliche Wirkung wie auf Gummilösungen üben diese Elektrolyte auch auf Gummi-Eisengemische aus. Zu diesen Versuchen wurde eine 5%-ige Gummilösung verwendet, die 0,01 gr Fe_2O_3 im ccm enthielt. Die relative Viskosität dieses Gemisches war bei 20° gleich 4,7.

TABELLE 21

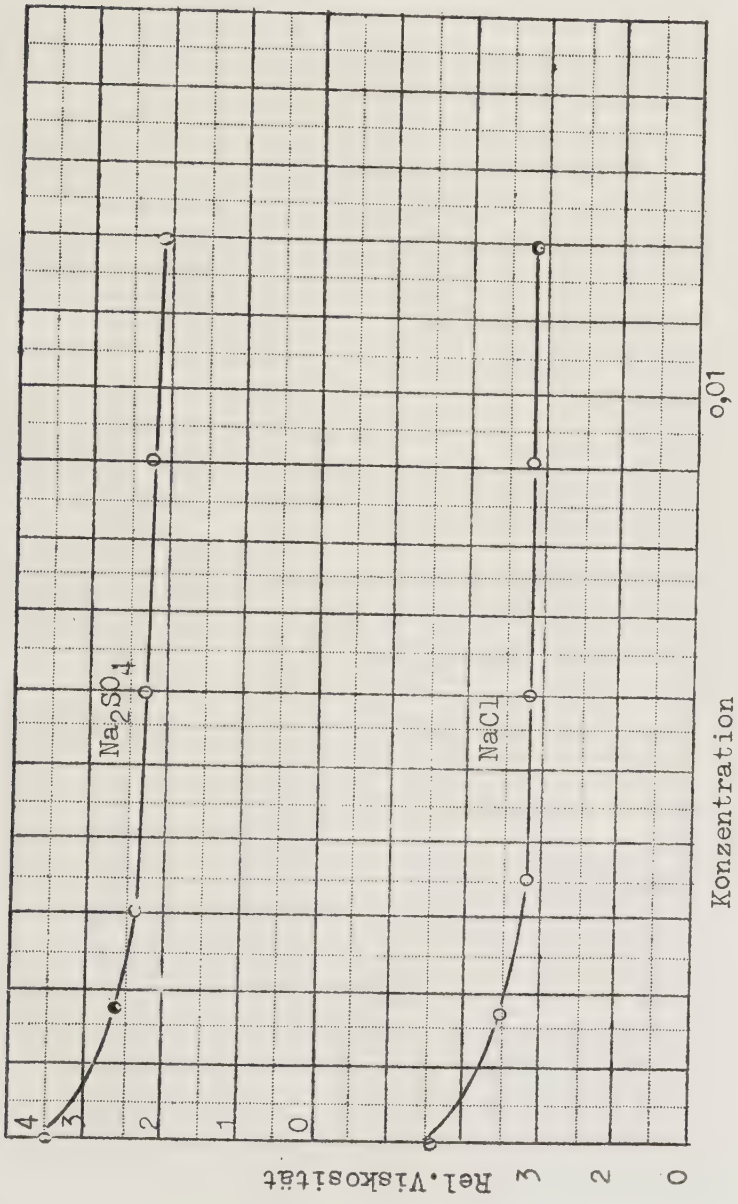
Einfluss von 10%-iger NaCl-Lösung auf die Viskosität des Eisengummis.

gr.NaCl/ccm	Durchlaufszeit i.sec.	Relat.Viskosität
0	61	4,7

1) Koll.Ztschr. 42, 332 (1928).
2) Koll.chem.Beihefte 29, 396 (1930).

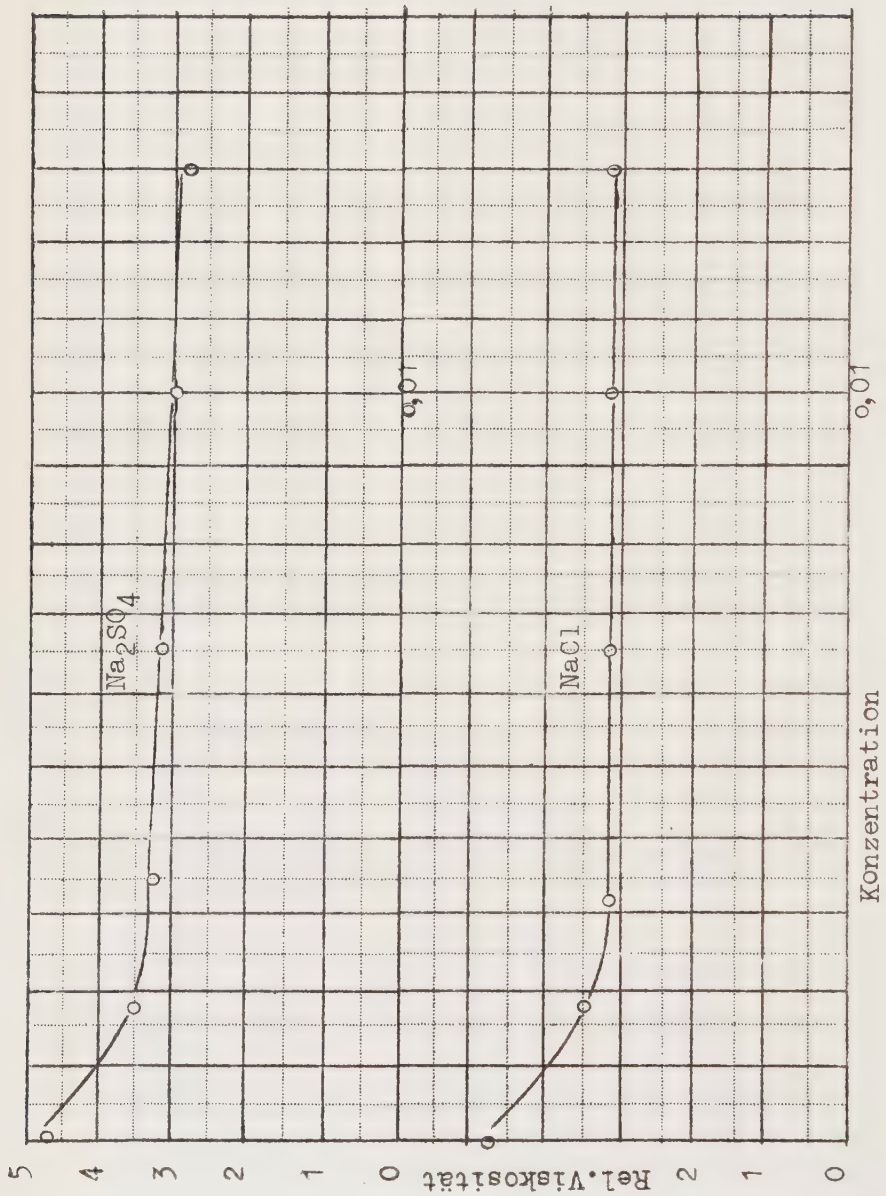
Nr. 10

Einfluß von NaCl u. Na_2SO_4 auf die Viskosität einer 5%igen Gummilösung.



Nr. 11

Einfluß von NaCl u. Na SO auf die Viskosität einer Eisen-Gummigallerte.



gr.NaCl/ccm	Durchlaufszeit i.sec.	Relat.Viskosität
0,0017	45	3,5
0,0033	44	3,38
0,01	41	3,15
0,017	40	3,08
Wasserwert = 13, Temperatur = 20°.		

TABELLE 22

Einfluss von 10%-iger Na_2SO_4-Lösung auf die Viskosität des Eisengummis.

gr.Na_2SO_4/ccm	Durchlaufszeit i.sec.	Relat.Viskosität
0	61	4,7
0,0017	45	3,46
0,033	45	3,46
0,010	39	3,0
0,017	38,5	2,65
Wasserwert = 13, Temperatur = 20°.		

Auch in diesem Falle wirkt schon ein kleiner Zusatz von NaCl oder Na_2SO_4 vermindernd auf die Viskosität des Eisengummigemisches.

Es soll nun versucht werden, die geschilderten Vorgänge unter einem Gesichtspunkte zusammenzufassen, auch unter Verwertung der in der Literatur aufgezählten Tatsachen. Der ausschlaggebende Vorgang, welcher die Zustandsänderungen einer Gummilösung charakterisiert, ist die unter gewissen Bedingungen eintretende Verdickung einer solchen Lösung bis zur Gallertbildung. Nimmt man an, dass eine Gummilösung aus Gummiteilchen besteht, die voneinander durch Wasser getrennt sind, und die sich somit in diesem Dispersionsmittel frei bewegen,so bedeutet die Verdickung eine fortschreitende Verringerung des trennenden Einflusses des Dispersionsmittels und eine entsprechende Annäherung und möglicherweise Vergrösserung der Teilchen. Dieser Vorgang kann so weit fortschreiten, dass schliesslich disperse Phase und Dispersionsmittel zu einer homogenen, elastischen Masse, einer

Gallerte erstarren. Die Ursachen dieser Erscheinung sollen durch folgende Erwägungen aufgeklärt werden.

Wird ein Stoff, der die Eigenschaft der Gallertbildung besitzt, in fester Form mit Wasser in Berührung gebracht, so findet eine lebhafte Wasseraufnahme unter Umwandlung des festen Stoffes in eine Gallerte - Quellung - statt. Mit der Erhöhung des Wasserzusatzes tritt eine zunehmende Auflösung unter entsprechender Verflüssigung ein, bis die Gallerte sich schliesslich in eine kolloide Lösung verwandelt. Wird dagegen aus dieser Lösung das Wasser auf irgendeinem Wege teilweise entfernt, so verwandelt sich umgekehrt die Lösung in eine Gallerte. Die Gallertbildung hängt somit von der Anzahl der gallertbildenden Teilchen in einer gegebenen Menge Wasser ab. Die sich in diesem Falle abspielenden Vorgänge können leicht mit Hilfe der von Zsigmondy[1] aufgestellten Hypothese erklärt werden. Nach diesem Forscher beruht das Festhalten des Wassers durch die gallertbildenden Stoffe auf der Bildung einer Wasserhülle um das Kolloidteilchen. Diese Wasserhülle ist aus dem Hydratations- und Adsorptionswasser gebildet. Solange diese Wassermengen eine gewisse Grenze nicht überschreiten, bleiben die Kolloidteilchen durch die Wasserhülle eng untereinander verbunden. Uebersteigt dagegen die Wassermenge diese Grenze, so wirkt das Wasser trennend und verflüssigend. Die Hohlräume zwischen den gallertbildenden Teilchen können noch grosse Mengen Dispersionsmittel einschliessen und sie bedingt ihre Struktur, nach Bütschli[2] eine sogenannte Wabenstruktur der Gallerte. Zsigmondy[3] hat jedoch durch ultramikroskopische Untersuchungen gezeigt, dass die Struktur dieser Gele viel feiner ist; die vermeintlichen Waben sind wahrscheinlich Flocken, die sich aus noch kleineren Strukturbestandteilen aufbauen und dieselbe Verteilung besitzen, wie sie ursprünglich in der Lösung vorhanden war. In Uebereinstimmung mit diesen Befunden stehen auch die Resultate von Haller[4]. Gummi als solches bildet nun normalerweise keine Gallerte. Es wird dazu durch Zusatz von Sesquioxydsalzen befähigt. Die vorstehenden Erwägungen müssen daher auf denjenigen Stoff bezogen werden,

1) Kolloidchemie S.102 (5.Aufl. 1925).
2) Untersuchungen über Struktur, 1898 Leipzig.
3) Ztschr.f.anorg.Chemie 71, 356 (1911).
4) Melliands Text. Ber. 9, 593 (1928).

welcher in der Gummilösung erst durch die Einwirkung von Sesquioxydsalzen gebildet wird. Da eine Erhöhung der Viskosität nach Vorhergesagtem durch die Zunahme des Gesamtvolumens bzw. Gesamtoberfläche des in der gegebenen Menge verteilten Stoffes stattfindet, so ist anzunehmen, dass infolge der Einwirkung der Sesquioxydsalze auf das Gummi eine solche Vergrösserung eintritt. Aus den früher beschriebenen Versuchen ergibt sich einwandfrei, dass der Prozess der Aufnahme des Sesquihydroxydes eine ausgesprochene Adsorption darstellt. Die dabei stattfindende Ablagerung des Sesquioxydes an dem Gummiteilchen ist mit der gleichzeitigen hydrolytischen Spaltung des entsprechenden Salzes und einer nicht unwesentlichen Vergrösserung des Teilchens selbst verbunden. Die Anlagerung des Hydroxydes an das Gummiteilchen kann man sich in folgender Weise vorstellen.

Eine Eisenchloridlösung erhält infolge der hydrolytischen Spaltung des Salzes bis zu einem gewissen Grade kolloidales Eisenhydroxyd, dessen Teilchen positiv geladen sind. Dagegen ist das Gummiteilchen negativ geladen[1]. Kommen beide Teilchen miteinander in Berührung, so findet infolge der Entladung eine Ausscheidung des Eisenhydroxydes an der Oberfläche des Gummiteilchens statt. Gegen diese Erklärung spricht aber die Tatsache, dass, wenn man zum Gummi nicht eine Eisenchloridlösung, sondern reines Eisenoxyd-Hydrosol zusetzt, kein Ausscheiden von Eisenhydroxyd und keine Viskositätsänderung stattfindet. Der Unterschied in der Wirkung des Eisenhydroxydes in beiden Formen beweist, dass das Ausscheiden des Oxydes am Gummiteilchen nicht durch die verschiedenen Ladungen allein, sondern auch durch andere Ursachen bedingt wird. Vergegenwärtigt man sich die Tatsache, dass bei Zugabe von ganz kleinen Mengen Eisenchlorid zu einer Gummilösung zunächst eine deutliche Verflüssigung eintritt und dass eine solche Verflüssigung bei entsprechenden Zugaben von Salzsäure ebenfalls stattfindet, so ist es höchst wahrscheinlich, dass diese Erscheinung in erster Linie auf die Einwirkung von freier Salzsäure zurückzuführen ist. Wenn auch die Bindung des Eisenhydroxyds hauptsächlich als ein Adsorptionsprozess zu betrachten ist, so ist bei der Säurenatur des Gummis und der Schwerlöslichkeit der Adsorptionsverbindung auch

1) Zsigmondy, Kolloidchemie 1, S.139 (5.Aufl.1925).

eine chemische Wechselwirkung höchst wahrscheinlich. Diese Wechselwirkung kann aber bei dem im Verhältnis zum Eisen sehr grossen Gummimolekül die Bindung von nur unbedeutenden Mengen von Eisenoxyd bedingen. Wie Thomas und Murray[1] festgestellt haben, beträgt die Alkalimenge, welche zum Neutralisieren der Arabinsäure notwendig ist, 0,8 ccm 1n NaOH pro 1 gr Arabinsäure; dieser Grösse sind aequivalent 0,065 gr Fe_2O_3, während die Menge des Eisens, welches vom Gummi gebunden wird, wie die hier ausgeführten Bestimmungen zeigen, den Wert von ca 0,300 g erreichte. Diese chemisch gebundene Menge reicht aber aus, um an der Oberfläche des Gummiteilchens abgelagert, eine Erhöhung seines Volumens hervorzurufen, umsomehr, als gleichzeitig mit der Ausscheidung des Eisenoxyds eine starke Hydratation desselben stattfinden muss. Unter dem Einfluss der Vergrösserung des Gummi-Eisenteilchens findet eine gegenseitige Annäherung der einzelnen Teilchen statt, unter Bildung von grösseren Komplexen. Eine solche Bindung ist unter dem Mikroskop direkt beobachtet worden. Wie schon in der Einleitung berichtet wurde, sind mikroskopische Beobachtungen bei Dunkelfeldbeleuchtung ausgeführt worden. Dabei ergab sich, dass die Eisenchloridlösung sich nicht gleichmässig im Gesichtsfeld verteilt, sondern, dass zunächst sichtbare einzelne Teilchen gebildet werden, deren Zahl rapide anwächst, bis die einzelnen Teilchen sich agglomerieren unter Bildung eines zusammenhängenden, verzweigten Netzes. In diesem Zusammenhang ist es von Interesse, nochmals auf die mikroskopische Beobachtung von Haller[2] hinzuweisen, wonach bei Verwendung von Eisenhydroxydsol ein gleichmässiges Vermischen der beiden Flüssigkeiten stattfindet. Zu dieser Annahme berechtigt auch die Tatsache, dass schon bei einem geringen Gehalt der Gummilösung an Eisenoxyd eine sichtbare Flockenbildung eintritt. Die weitere Bindung von Eisenoxyd an das Gummi geschieht dann auf dem Wege der Adsorption durch Ausscheiden des Eisenhydroxyds in den Zwischenräumen der Gummi-Eisenteilchen in ähnlicher Weise, wie bei einer Dialyse durch eine halbdurchlässige Membran, d.h. dadurch dass die Poren derselben ihrer Grösse nach das kleine Salzsäure-Molekül, nicht aber das grosse vom Eisenhydroxyd der hydrolysierten Eisenchloridlösung passieren lassen. Man kann sich leicht vor-

1) Jour.phys.chem. 32, 676 (1928).
2) Mell.Text.Ber. 9, 583 (1928).

stellen, dass bei der Vereinigung von einzelnen Gummi-Eisenteilchen zu Schwammgebilden im Inneren derselben hohle Räume entstehen, welche mit Wasser ausgefüllt sind. Dadurch ist die Voraussetzung für die Diffusion und für die durch sie geschaffene Dialyse gegeben. Die wirksame Oberfläche ist dabei sehr gross im Verhältnis zur Oberfläche einer Membran, wie sie gewöhnlich bei der Dialyse verwendet wird. Dementsprechend muss der Dialysiervorgang selbst viel energischer vor sich gehen. Diese Erwägungen entsprechen der Vorstellung von Zsigmondy über die Struktur der Gallerte. In dem Masse, wie die Aufnahme des Eisenhydroxyds fortschreitet, findet infolge der Vergrösserung des Gewichtes, des Volumens und der Oberfläche des Teilchens eine weitere Verminderung ihrer Beweglichlichkeit in der umgebenden Flüssigkeit statt. Beim Zusammentreffen von solchen Gebilden findet eine weitere Verdickung derselben zu noch grösseren Komplexen statt, in deren Innerem noch grössere Hohlräume entstehen müssen, die das Dispersionsmittel mechanisch einschliessen. Dass solche rein mechanischen Einschlüsse von Wasser in der Gallerte vorhanden sind, ergibt sich daraus, dass wenn man durch starkes Rühren die trennenden Wände zerstört, die Flüssigkeit sich aus der Gallerte abscheidet. Durch diese Einschlüsse wird die Menge des zwischen diesen Komplexen sich bewegenden Dispersionsmittels immer kleiner, bis schliesslich das ganze Gemisch seine Beweglichkeit vollkommen verliert und zu einer Gallerte erstarrt.

Der Einfachheit halber ist diese Betrachtung von einer primären Grösse – "Teilchen" – ausgegangen, welches in die chemische Wechselwirkung eintritt. Aus den oben geschilderten mikroskopischen Beobachtungen sowie aus den den Arbeiten von Haller[1] geht aber eindeutig hervor, dass eine Gummilösung eine viel kompliziertere Struktur aufweist, als obiger Annahme entspricht. Haller beobachtete unter dem Mikroskop Gummilösungen, die mit solchen Salzlösungen innig durchgemischt waren, welche beim Zugeben von anderen Salzen disperse Niederschläge bildeten. Haller beobachtete ferner, dass die dabei entstandenen Niederschläge sich nicht gleichmässig über das ganze Präparat verteilen, sondern sich langsam in gewissen Richtungen dreidimensional orientierten, so dass ein netzartiges Bild von verschiedenem Aussehen entstand. Die Maschen dieses gefärbten Netzes enthielten eine pigmentlo-

1) Mell. Text. Ber. 9, 583 (1928).

se Flüssigkeit. Stellt man sich vor, dass in der Gummilösung die Gummiteilchen zu Komplexen verschiedener Grösse vereinigt sind, welche voneinander durch kapillare Zwischenräume verschiedener Weite getrennt sind, so entsprächen die gefärbten Scheidewände des mikroskopischen Bildes diesen kapillaren Zwischenräumen. Der Vorstellung von dem komplizierten Bau des Gummiteilchens würde es entsprechen, dass Wasser oder Salzlösungen nur in diesen kapillaren Zwischenräumen sich befinden kann. Bei dem Zusammentreffen der beiden Salze entsteht in diesen Kapillaren ein Niederschlag, der infolge stattfindender Adsorption an den Grenzflächen feste Membranen bildet. Eine Bestätigung dieser Annahme ist darin zu erblicken, dass nach dem Einweichen des Präparates in Wasser diese Membranen unverändert bleiben, während der intermembrane Inhalt weggelöst wird. Betrachtet man näher die von Haller aufgenommenen Mikrophotographien, so fällt auf, dass in denjenigen Fällen, in welchen als farbbildendes Element Ferro- bzw. Ferricyankalium verwendet wurde, das unter dem Mikroskop sichtbare Netz relativ grobfädig und grobmaschig aussieht. Bei der Verwendung von Goldchlorid entsteht ein feinfädiges Netz. Dieser Unterschied lässt sich dadurch erklären, dass die relativ grobkörnigen Niederschläge von Berlinerblau nur in weiteren Kapillaren Platz finden konnten, während das feinverteilte kolloide Gold sich auch in den feineren Kapillaren verteilte. Aus den geschilderten mikroskopischen Befunden ergibt sich zunächst, dass Gummilösung eine komplizierte Struktur aufweist, indem sie aus Gummiteilchenkomplexen verschiedener Grösse besteht. Diese Komplexe sind von Kapillaren verschiedener Weite durchsetzt. Diese Struktur bedingt die Möglichkeit des Dialysevorganges und als Folge desselben die Ausscheidung des Eisenoxydes in diesen Kapillaren.

Uebersteigt, wie oben gezeigt worden ist, der Gehalt der Gummilösung an Sesquioxydsalzen eine bestimmte Grenze, so findet eine Abschwächung des gallertbildenden Vorganges statt, indem die entstandene Gallerte immer flüssiger wird, bis schliesslich die Viskosität des Gemisches unter diejenige der reinen Gummilösung sinkt. Diese Erscheinung befindet sich in vollem Einklang mit dem geschilderten Verlauf der Gallertbildung bei Einwirkung von Sesquioxydsalzen durch die Ausscheidung von Sesquihydroxyd, welches nach obigem als Folge einer Dialyse zu betrachten ist.

Die Intensität dieses Prozesses hängt von dem Grad der hydrolytischen Spaltung der Salzlösung ab. Da mit der zunehmenden Konzentration des Sesquioxydsalzes die Hydrolyse schwächer wird, so muss die Eisen-Gummibildung auch schwächer vor sich gehen. Die verflüssigende Wirkung einer konzentrierten Sesquioxydsalzlösung muss noch verstärkt werden durch den auflösenden Einfluss des Sesquioxydsalzes auf sein Hydroxyd. Diese Wirkung kann schliesslich so gross werden, dass eine schon gebildete Gallerte aufgelöst werden kann, wie das auch tatsächlich in vorliegender Arbeit durch besondere Versuche nachgewiesen worden ist.

Fasst man den Vorgang der Einwirkung von Sesquioxydsalzlösungen auf eine Gummilösung zusammen, wie er sich aus obigen Betrachtungen ergibt, so ist die Annahme wahrscheinlich, dass die dabei sich abspielenden Prozesse gleichzeitig kolloidchemischer, physikalisch-chemischer und rein chemischer Natur sind.

IV. TECHNISCHE VERWERTUNG DER EXPERIMENTELLEN ERGEBNISSE.[1]

Die Versuche haben gezeigt, dass die Eisen-Gummigallerte in trockenem Zustande schwer löslich ist. Es war daher von Interesse zu versuchen, diese Eigenschaft praktisch zu verwerten. Dabei wurde in erster Linie an die Textilindustrie gedacht. Beim Bedrucken von Stoffen ist die Bildung einer unlöslichen Membran auf der Faser unerwünscht. Sie kann aber von Nutzen sein in denjenigen Fällen, in welchen man mit deren Hilfe das Ausfliessen von Farbstoffen zu vermeiden sucht. Denkt man dabei an einen Küpenfarbstoff, der gewöhnlich schon in reduziertem Zustand oder gemeinsam mit einem leicht zersetzlichen Reduktionsmittel aufgedruckt wird, so tritt bei längerem Aufbewahren eines in dieser Weise bedruckten Stoffes eine Zersetzung ein. Man kann aber diesen Küpenfarbstoff als Pigment aufdrucken und erst später einer nachfolgenden Behandlung unterwerfen, durch welche dieser Farbstoff reduziert und somit zum Auflösen gebracht wird. Ein solches Verfahren ist bekannt, wobei als Verdickungsmittel ein Methyläther der Cellulose, sogenanntes Colloresin D angewandt wird. Colloresin, mit kaltem Wasser angeteigt, stellt eine helle Verdickung dar, die mit dem Farbstoff aufgedruckt und getrocknet längere Zeit unverändert bleiben kann, ohne dass eine nachteilige Wirkung sich bemerkbar macht. Wird ein in dieser Weise bedruckter Stoff mit einem Reduktionsmittel imprägniert und gedämpft, so ist der Prozess der Farbstofffixierung vollzogen. Die Wirkung des Colloresins beruht darauf, dass es das Ausfliessen des Farbstoffes nicht zulässt, wobei der bedruckte Stoff seine Geschmeidigkeit nicht verliert.

Es lag nahe, einen Versuch zu machen, ob nicht zu gleichem Zwecke eine Eisen-Gummiverbindung Verwendung finden kann. Die entsprechenden Versuche wurden in der Versuchsdruckerei der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. R. Haller ausgeführt.

Die Schwierigkeit bestand darin, dass das mit Eisensalzen behandelte Gummi eine starre Gallerte bildet, die sich nicht mehr aufdrucken lässt. Um diese Schwierigkeit

1) Schw. Pat. 147413.

umgehen wurde versucht, den mit Gummi bedruckten Stoff mit Eisenchloridlösungen nachträglich zu imprägnieren, um auf diese Weise eine unlösliche Membran direkt auf der Faser zu erzeugen. Dieses Verfahren erwies sich aber als unpraktisch. Der mit Eisenchlorid imprägnierte Stoff hält das Eisenhydroxyd fest zurück, welches ihm seine Farbe erteilt. Ausserdem beseitigt das Imprägnieren mit Eisenchlorid des vorher mit Gummi bedruckten Stoffes das Ausfliessen des Farbstoffes nicht. Es erklärt sich dadurch, dass das frisch entstandene Eisen-Gummi nicht genügend unlöslich ist. Deshalb wurde ein anderer Weg eingeschlagen.

Es wurde die Eigenschaft der Eisen-Gummigallerte, sich in Säuren aufzulösen, in der Weise benutzt, dass das Gummi vor der Zugabe des Eisensalzes mit einer Säure versetzt wurde. Verwendet man in diesem Falle eine Säure, die in der Wärme flüchtig ist, ohne die Faser und den Farbstoff anzugreifen, so hat man beim nachfolgenden Trocknen ein bequemes Mittel, um die Säure zu entfernen unter Hinterlassung einer unlöslichen Membran von Eisengummi auf der Faser.

Zu diesen Versuchen wurden Indigoide und Anthrachinoide Küpenfarbstoffe verwendet. Die Druckfarbe wurde durch Vermischen der Gummilösung 1 : 1 mit Farbstoff und nachherigem Ansäuern mit Essigsäure hergestellt, dabach das saure Gemisch mit einer Eisenchloridlösung versetzt. Durch Zugabe von Essigsäure konnte dem Gemisch die geeignete Konsistenz verliehen werden. Die Druckfarbe wurde wie gewöhnlich passiert und der Stoff damit bedruckt. Der bedruckte Stoff wurde in einem Trockenschrank gut getrocknet, um dadurch die Essigsäure zu entfernen und eine trockene, unlösliche Membran auf der Faser zu bilden. Der trockene Stoff wurde auf einer Klotzmaschine mit einer Hydrosulfit-Alkalilösung imprägniert und nachher gedämpft. Das während der Behandlung entstandene Eisenhydroxyd konnte durch Waschen mit einer heissen, schwachen Salzsäurelösung leicht entfernt werden. Die Zusammensetzung der Druckfarbe war die folgende:

60 gr Gummi 1 : 1,
20 gr Farbstofftoig,
10 gr Essigsäure 20%-ig,
10 gr Eisenchloridlösung 10%-ig.

Das Entwicklungsbad bestand aus:

100 gr Hydrosulfit C,
500 gr Wasser,
120 gr Pottasche oder 75 gr Soda kalziniert,
15 gr Solutionssalz,
75 gr Glyzerin

---

auf 1 Liter eingestellt.

Der bedruckte Stoff wird durch dieses Entwicklungsbad auf einer Klotzmaschine bei schwacher Pression geklotzt. Danach leicht getrocknet und 5 Minuten im Schnelldämpfer gedämpft. Nach dem Dämpfen wird in kaltem, dann in heissem Wasser gewaschen, danach heiss geseift und in einer warmen 2%-igen Salzsäure gewaschen.

V. ACETYLIERUNGSVERSUCHE AN GUMMI ARABICUM.

Die Versuche zur Acetylierung von Gummi arabicum wurden 1869 von Schützenberger und Naudin[1] fast gleichzeitig mit ihren Versuchen zur Darstellung von Acetylcellulose und Acetylstärke unternommen. Dabei wurde das Gummi mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrik bei 150° und 180° behandelt. Sie erhielten dabei braune, amorphe, wasserunlösliche Produkte. Schützenberger bezeichnete sie als Tetra- und Hexa-Acetylgummi und schrieb ihnen folgende Formel zu:

$C_{12}H_{16}(C_2H_3O)_4O_{10}$ und $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_6O_{10}$

Aus der Beschreibung von Schützenberger ergibt sich, dass die von ihm erhaltenen Acetylierungsprodukte nicht rein waren und Abbaustoffe enthielten.

Meininger[2] versuchte Acetylgummi darzustellen in der Hoffnung, durch nachfolgendes Verseifen ein chemisch reines Produkt zu erhalten. Er stellte Acetylgummi aus verschiedenen Gummisorten dar, und verglich die entstandenen Produkte, um auf diesem Wege die bestehenden Unterschiede aufzuklären. Meininger bekam aber keine günstigen Resultate. Die Acetylierungsmethoden, die Meininger angewandt hat, erlaubten ihm nicht, einen Acetylgummi zu erhalten, das von Acetolyseprodukten frei war. Er acetylierte Gummi mit Essigsäureanhydrid unter Zugabe von Natriumacetat bei 110-120° und erhielt ein weisses bis braunes amorphes Produkt, das in Chloroform und Essigester löslich, in Aether aber unlöslich war. Der Gehalt an Essigsäure betrug bei Acetylgummi von Acacia pycantha 58,7 %. Schon dieser hohe Acetylgehalt deutet auf das Vorhandensein von Abbauprodukten hin infolge der Acetolyse.

Die vorliegenden Versuche bezweckten zunächst eine Methode zu finden, durch welche die Acetylierung von Gummi ohne Abbau durchgeführt werden kann, um festzustellen, ob dabei ein einheitliches Produkt oder verschiedene Acetylierungsprodukte entstehen. Zunächst wurden die Methoden von Schützenberger und Meininger nachgeprüft. Die

1) C.r. 68, 816 (1869).
2) Diss. Strassburg 1908.

erhaltenen Resultate waren keine günstigen. Der Acetalgehalt schwankte stark zwischen verschiedenen Proben. Auch die Farbe sowie die Löslichkeit in Chloroform waren verschieden. Als Grund dafür wurde zunächst zu hohe Acetylierungstemperatur angenommen, die bei Schützenberger 150 bis 180°, bei Meininger 110 bis 120° betrug. Die Reinheit der erhaltenen Produkte wurde durch die Reaktion auf Fehling'sche Lösung geprüft. Reines Gummi reduziert die Lösung nicht. Alle Acetylgummi, die nach Schützenberger und Meininger dargestellt wurden, ergaben aber beim Erhitzen mit der Fehling'schen Lösung einen mehr oder weniger starken Niederschlag von Kupferoxydul, was auf einen unter dem Einfluss der Acetolyse stattgefundenen Abbau des Gummimoleküls hindeutet.

Es wurde versucht, durch Auswahl eines geeigneten Katalysators die Reaktionstemperatur möglichst herunter zu setzen, um dadurch einen solchen Abbau zu vermeiden. Als Katalysatoren wurden Natriumacetat, Kaliumacetat Zinkchlorid und Pyridin, welche bei der Acetylierung von Kohlehydraten gewöhnlich zur Verwendung kommen, verglichen. Vorläufige Versuche zeigten, dass die zur Acetylierung als Katalysator verwendete Schwefelsäure zu energisch wirkt und zur Bildung von Abbauprodukten und weitgehender Zersetzung führt. Die ersten Versuche zeigten schon, dass für den Verlauf der Reaktion der Feinheitsgrad des angewandten Gummis von ausschlaggebender Bedeutung ist. Nach einer Reihe von Vorproben wurde schliesslich das von Friese und Smith[1] für Stärke vorgeschlagene Verfahren mit einigen Abänderungen angewandt. Das Gummi wurde in einer Flüssigkeit mit Glasperlen von 3 - 5 mm Durchmesser auf der Schüttelmaschine längere Zeit geschüttelt. Dabei wurde nur mit Pyridin, welches das Gummi nicht auflöst und auch sonst mit dem nach stattgefundener Zerkleinerung zugesetzten Reaktionsgemisch nicht reagiert oder aber direkt mit dem Reaktionsgemisch geschüttelt. Diese Operation musste 72-120 Stunden vorgenommen werden, um eine ausreichende Zerkleinerung zu erzielen. Es entstand schliesslich eine weisse, milchige Flüssigkeit, in der das Gummi emulsionsartig verteilt war. Die Emulsion war ausserordentlich beständig, eine Ausscheidung des Gummis konnte erst nach tagelangem Stehen beobachtet werden. Diese Trennung wurde auch nicht

1) Ber. 61, 1975 (1928).

durch Zusatz von Elektrolyten beschleunigt. Die Acetylierung wurde entweder mit reinem Essigsäureanhydrid oder mit einem Gemisch von Anhydrid und Eisessig vorgenommen. Von der Verwendung des noch in Frage kommenden Acetylchlorids musste abgesehen werden, da seine Wirkung, selbst in Anwesenheit von Pyridin eine so energische war, dass immer eine weitgehende Acetolyse eintrat.

Die Bestimmung des Gehaltes an gebundener Essigsäure wurde durch Verseifen bei Zimmertemperatur mit Alkalilösungen von bestimmtem Gehalt und Zurücktitrieren mit 0,5n Schwefelsäurelösung ausgeführt. Die Methoden der sogenannten sauren Verseifung unter Verwendung von Schwefelsäure oder p-Toluolsulfosäure ergaben keine einheitlichen Resultate und waren umständlich. Bei der Methode der Essigsäurebestimmung durch die Alkaliverseifung musste berücksichtigt werden, dass die Arabinsäure beim Verseifen auch Alkali bindet. Um den dadurch entstehenden Fehler zu korrigieren, wurde der Verbrauch von Alkali durch Arabinsäure allein auf folgende Weise festgestellt: Eine abgewogene Menge von Arabinsäure wurde mit 10 ccm 1n Natronlauge versetzt und der Ueberschuss an ungebundenem Alkali mit 0,5n Schwefelsäurelösung gegen Phenolphtalein zurücktitriert. Der Verbrauch betrug

für 0,5084 gr Arabinsäure 0,4 ccm 1n NaOH,
" 0,5155 gr " 0,4 ccm " ,
" 0,3364 gr " 0,3 ccm " .

Der Verbrauch betrug für 1 gr Arabinsäure im Mittel 0,8 ccm 1n NaOH-Lösung.

Zur Durchführung der Korrektur musste berechnet werden, welchen Anteil von durch Acetylgummi verbrauchtem Alkali der Arabinsäure entspricht. Diese Berechnung setzt aber voraus, dass die Menge der Arabinsäure in der Einwage von Acetylgimmu bekannt ist, was seinerseits die Bestimmung des Acetylgehaltes erfordert. Diese Schwierigkeit ist in der Weise umgangen worden, dass das verbrauchte Alkali insgesamt auf Essigsäure bezogen wurde. Die in dieser Weise berechnete Essigsäuremenge wurde vom Gewicht der Einwage abgezogen und so der Arabinsäurerest berechnet. Die obige Korrektur wurde entsprechend diesem Reste ausgeführt. Dabei entsteht selbstverständlich ein Fehler, der aber im Verhältnis zu den sonstigen Fehlerquellen der Methode verschwindend klein ist und auch sonst für vorliegende Zwecke nicht in Betracht kommt.

Vor dem Verseifen wurde das Gummi im Vakuum bei 70°

getrocknet. Eine abgewogene Menge von der trockenen Substanz wurde in einem 250 ccm fassenden Erlenmeyerkolben mit einem ccm Alkohol angefeuchtet, hiernach mit 10 ccm 1n NaOH-Lösung versetzt und eine Stunde bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Während dieser Zeit löst sich die Substanz in der Flüssigkeit vollständig auf. Danach wird mit 100 ccm Wasser verdünnt und der Ueberschuss von Alkali mit 0,5n Schwefelsäurelösung gegen Phenolphtalein zurücktitriert. Bei parallelen Bestimmungen ergab diese Methode ständig übereinstimmende Zahlen.

Es wurden verschiedene Methoden der Acetylierung ausprobiert. Zunächst wurde die von Meininger vorgeschlagene Methode geprüft. Es wurden 5 gr in der Reibschale fein pulverisierter Gummi mit 5 gr frisch geschmolzenem Natriumacetat zusammen verrieben und nach der Zugabe von 20 gr Essigsäureanhydrid unter Rückfluss im Oelbad bei 120° fünf Stunden lang erhitzt. Das Gemisch wird braun und enthält noch viel unveränderten Gummi. Nach dem Abkühlen wurde der Inhalt des Kolbens in zwei Liter kaltes Wasser langsam unter Umrühren gegossen. Es bildet sich ein brauner, amorpher Niederschlag von Acetylgummi.Nicht acetyliertes Gummi geht dabei in Lösung.Der Niederschlag wurde abfiltriert und nacheinander mit kaltem Wasser,wenig Alkohol und Aether gewaschen.Die Reinheit des erhaltenen Produktes wurde durch seine Reaktion auf Fehling'sche Lösung geprüft. Schon beim leichten Erwärmen wird die Fehling'sche Lösung stark reduziert. Dadurch wurde der Gehalt des erhaltenen Acetylierungsproduktes an Abbaustoffen nachgewiesen; eine Acetylbestimmung dieses Produktes war also von wenig Interesse.

Bei weiteren Versuchen wurde die oben beschriebene Methode der feinen Verteilung der Arabinsäure verwendet. 5 gr Arabinsäure mit 5 gr Natriumacetat vermischt, 20 gr Essigsäureanhydrid zugegeben und das Ganze so lange mit Glasperlen geschüttelt,bis das Gemisch in eine homogene, weisse, milchige Emulsion verwandelt war. Die Emulsion wurde danach im Oelbad bei 110° zwei Stunden lang unter Rückfluss erhitzt. Das Gemisch bräunt sich schwach und behält seinen emulsionsartigen Charakter.Nach dem Erkalten wurde das Ganze in zwei Liter Wasser eingegossen,wobei das Acetylgummi als weisses,amorphes, wasserunlösliches Pulver ausfiel. Der Niederschlag wurde abfiltriert, nacheinander mit Wasser, wenig Alkohol und Aether gewaschen. Der Niederschlag löst sich in heissem Alkohol ,

Aceton und Chloroform, ist aber in Aether und Benzol unlöslich. Was das Filtrat betrifft, so enthält es immer die unveränderte Arabinsäure, welche bei Zugabe von 96%-gem Alkohol sich ausscheidet. Die Probe mit Fehling'scher Lösung ergab die völlige Abwesenheit von Abbauprodukten. Die Bestimmung des Acetylgehaltes ergab folgende Resultate:

Einwage	ln NaOH ccm	ln H_2SO_4 ccm	Verbrauch	Acetylgehalt
0,5500	10	4,8	5,2	39,1
0,5471	10	4,75	5,25	39,5

Die Ausbeute betrug 2,4 gr entspr. 25 % der Theorie.

Im Gegensatz zu der Methode von Meininger, bei der sich die Abbauprodukte in grösseren Mengen bildeten, verläuft die Acetylierung in diesem Falle ohne Acetolyse.

Bei Verwendung von Kaliumacetat als Katalysator wurde ein etwas abgeändertes Verfahren benutzt. 100 gr Arabinsäure wurden mit 100 gr Kaliumacetat vermischt und das Ganze in 160 ccm Wasser aufgelöst. Aus der entstandenen dicken Flüssigkeit wurde das Gummi samt Kaliumacetat mit Alkohol gefällt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, im Vakuum zuerst bei Zimmertemperatur über Schwefelsäure und dann bei 60° getrocknet. Die trockene Substanz war etwas bräunlich und sehr hygroskopisch. 5 gr von dieser Substanz wurden mit 20 gr Essigsäureanhydrid und 15 gr Glasperlen 48 Stunden lang auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Die nach dieser Zeit erhaltene Emulsion wurde auf dem Wasserbade erhitzt. Vorversuche ergaben, dass in diesem Falle eine Temperatur von 60° und eine Einwirkungsdauer von 45 Minuten für die Acetylierung ausreichen. Dabei wurde das Gemisch immer klarer, dickflüssiger und bildete schliesslich eine ziemlich zähe, schwach bräunliche Masse. Nach dem Erkalten wurde das Ganze unter gutem Rühren in zwei Liter kaltes Wasser gegossen, wobei ein weisser, körniger Niederschlag ausfiel. Dieser wurde abfiltriert und abgesaugt. Danach in 500 ccm siedendem Alkohol aufgelöst, heiss filtriert und im Filtrat die Acetylverbindung mit kaltem Wasser gefällt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, nacheinander mit Wasser, wenig kaltem Alkohol und Aether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die erhaltene freie Acetylverbindung stellt ein weisses, amorphes Pulver dar, das sich in heissem Alkohol, Chloroform, Aceton löst, in Benzol und Aether un-

löslich ist. Die Fehling'sche Lösung wird nicht reduziert

Einwage	In NaOH ccm	In H_2SO_4 ccm	Verbrauch	Acetylgehalt
0,5510	10	4,8	5,2	39,9
0,5037	10	5,2	4,8	39,3

Die Ausbeute betrug 3,8 gr entspr. 90 % der Theorie.

Es wurde versucht, Zinkchlorid, welches von Ost als Katalysator bei der Acetylierung von Cellulose verwendet wurde, auch für den vorliegenden Zweck anzuwenden. 10 gr Arabinsäure wurden mit 50 gr Essigsäureanhydrik und einer Lösung von 5 gr Zinkchlorid in 50 gr Eisessig unter Kühlung vermischt. Das Ganze wurde 120 Stunden bei Zimmertemperatur mit 50 gr Glasperlen geschüttelt, bis eine gleichmässige, weisse Emulsion entstanden war. Um zu prüfen, ob die Acetylierung schon während des Schüttelns bei Zimmertemperatur vor sich geht, wurde alle 12 Stunden eine kleine Probe dem Gemische entnommen und mit Wasser versetzt, wobei das feinverteilte Gummi sich glatt in Wasser auflöste, ohne einen Niederschlag von Acetylgummi zu bilden. Die gebildete Emulsion wurde eine Stunde lang bei 80° auf dem Wasserbade erhitzt. Das milchige Gemisch klärte sich dabei auf und ging allmählich in eine klare, etwas bräunliche Flüssigkeit über. Diese Flüssigkeit wurde nach dem Erkalten in zwei Liter kaltes Wasser gegossen, wobei ein weisser, körniger Niederschlag ausfiel. Dieser Niederschlag wurde abfiltriert, mit 500 ccm Alkohol aufgenommen, heiss filtriert und wieder durch Eingiessen in zwei Liter kaltes Wasser gefällt, danach abgesaugt, nacheinander mit Wasser, wenig Alkohol und Aether gewaschen. Die Acetylbestimmung, an vakuumtrockener Substanz ausgeführt, ergab folgende Resultate:

Einwage	In NaOH ccm	In H_2SO_4 ccm	Verbrauch	Acetylgehalt
0,4076	10	5,8	4,2	42,7
0,6314	10	3,4	6,6	43,0

Die Ausbeute betrug 8 gr entspr. 57 % der Theorie.

Das erhaltene Acetylgummi reduziert die Fehling'sche Lösung ziemlich stark. Somit deutet der hohe Acetylgehalt des in diesem Falle erhaltenen Präparates auf eine eingetretene Acetolyse hin. Eine ähnliche hydrolytische Wirkung ist auch bei der Acetylierung von Cellulose festgestellt worden[1]. Das erhaltene Acetylgummi ist in heis-

1) Ost: Ztschr. f. angew. Chemie 32, 66 (1919).

sem Alkohol, Aceton, Chloroform, Essigester löslich, in Aether und Benzol unlöslich.

Friese und Smith[1] gelang es, die Acetylierung von Stärke mit Pyridin als Katalysator auszuführen, ohne dass dabei ein chemischer Abbau stattgefunden hätte. Nach den Angaben dieser Forscher wurde versucht, dieses Acetylierungsverfahren auch auf Gummi anzuwenden.

3 gr Arabinsäure wurden 72 Stunden bei Zimmertemperatur mit 8 ccm Pyridin und 25 gr Glasperlen geschüttelt. Zu der nach dieser Zeit erhaltenen Emulsion wurden weitere 20 ccm Pyridin und 20 ccm Essigsäureanhydrid zugesetzt und das Ganze drei Tage lang auf dem Wasserbad bei 50 – 60° erwärmt, bis die Klärung des Gemisches eingetreten war. Die Flüssigkeit wurde dann nach üblicher Methode behandelt und der Acetylgehalt des schliesslich erhaltenen Präparates bestimmt.

Einwage	In NaOH ccm	In H_2SO_4 ccm	Verbrauch	Acetylgehalt
0,5979	10	4,35	5,65	38,8
0,5505	10	4,8	5,2	39,0

Die Ausbeute betrug 2,7 gr entspr. 60 % der Theorie.

Das erhaltene Produkt reduziert die Fehling' sche Lösung nicht, ist in heissem Alkohol, Aceton und Chloroform löslich, in Aether und Benzol unlöslich.

Zieht man in Betracht, dass nach drei verschiedenen Methoden, die sich im wesentlichen von einander unterscheiden, Acetylprodukte erhalten wurden, die fast genau den gleichen Acetylgehalt aufweisen und auch sonst gleiches Verhalten gegenüber Lösungsmitteln zeigen, so ist der Schluss berechtigt, dass dabei ein Produkt von konstanter Zusammensetzung entsteht. Darin ist der Beweis zu sehen, dass das Gummi tatsächlich als ein einheitlicher Stoff zu betrachten ist. Die Formel von O'Sullivan[2] für das Gummi

$$(C_{10}H_{16}O_8)_2 \cdot (C_{12}H_{20}O_{10})_4 \cdot C_{23}H_{30}O_{18} = C_{91}H_{142}O_{74}$$

ergibt ein Molekulargewicht von 2418, ein Wert, welcher ziemlich nahe demjenigen von Linebarger[3] durch Messung

1) Ber. 61, 1975 (1928).
2) Chem. News. 48, 301 (1883).
3) Ber. 25, Ref. 493, 799 (1892).

des osmotischen Druckes von Gummi berechneten liegt. Auf Grund dieses Molekulargewichtes ergibt sich bei der gefundenen Gewichtszunahme von ca 39 % infolge der Acetylierung eine Zahl der eingeführten Acetylgruppen von ca 22. Das entspricht ungefähr einem Drittel der freien Hydroxylgruppen, deren Zahl sich nach der Formel von O'Sullivan berechnen lässt.

Es muss noch hervorgehoben werden, dass durch die Einführung von Acetylgruppen in das Gummimolekel die Eigenschaften desselben stark verändert werden. In erster Linie verliert das Gummi dadurch seine Löslichkeit in Wasser und wird dafür in einer Reihe von organischen Lösungsmitteln löslich.

Auf Grund obiger Versuche kann eine Methode vorgeschlagen werden, mit deren Hilfe das Gummi ohne chemischen Abbau bequem acetyliert werden kann. Am leichtesten verläuft die Acetylierung bei Anwendung des Kaliumacetats als Katalysator, wobei auch die Ausbeute annähernd eine quantitative ist. Die Methode hat ausserdem den Vorteil, ohne jede Anwesenheit saurer Katalysatoren zu arbeiten und so irgendeine Hydrolyse des Gummis zu vermeiden. Ausserdem ist die vollkommen fehlende Reduktionsfähigkeit der erhaltenen Produkte ein Beweis für die schonende Art der Acetylierung.

Es ist nicht die Aufgabe dieser Arbeit, sich in das technische Gebiet zu vertiefen. Es soll nur erwähnt werden, dass die Möglichkeit, das Gummi leicht zu acetylieren, wobei sich ein Produkt von konstantem Gehalt ergibt, eine ganze Reihe von technischen Verwendungsmöglichkeiten wahrscheinlich macht.

ZUSAMMENFASSUNG.

Das Studium der Einwirkung von dreiwertigen Metallsalzen auf Lösungen von Gummi arabicum ergab folgende Resultate:

Die Sesquioxydsalze des Eisens, Chroms und Aluminiums werden unter dem Einfluss des Gummis vollständig hydrolytisch gespalten.

Das Sesquihydroxyd des hydrolytisch gespaltenen Salzes wird am Gummi adsorptiv gebunden.

Die Adsorption von Sesquihydroxyden an Gummi bedingt eine Vergrösserung der Gummiteilchen und somit steigende Viskosität der Lösungen, die bei entsprechenden Bedingungen bis zur Gallertebildung führen kann.

Der Einfluss von Sesquihydroxydsalzen der genannten Metalle auf die Viskosität von Gummilösungen wurde studiert und der Verlauf der Viskositätsänderungen bei verschiedenen Bedingungen genau verfolgt.

Es wird ein Versuch zur technischen Verwertung der erzielten experimentellen Resultate über den Einfluss der genannten Salze auf Gummilösungen unternommen und ein Druckverfahren vorgeschlagen.

Es wird ausserdem die Acetylierung von Gummi arabicum nach verschiedenen bekannten Verfahren ausgeführt.

Acetylgummi wurde dargestellt und eine verbesserte Methode der Acetylierung ausgearbeitet.

L E B E N S L A U F .

Geboren bin ich, Boris FRANKFURT, am 2.Februar 1903 in Kiew (Russland) als Sohn des Professors Dr. Salomon Frankfurt und seiner Ehefrau Deborah.

Ich besuchte in Kiew das Realgymnasium, wo ich mir im Jahre 1920 das Reifezeugnis erwarb. Infolge der Zeitumstände siedelte meine ganze Familie im Jahre 1921 nach Berlin über. Nach Ergänzung meiner Kenntnisse immatrikulierte ich mich im Winter-Semester 1924/25 an der Sorbonne in Paris, um Chemie zu studieren.

Im Winter-Semester 1925/26 verliess ich Paris, um meine Studien an der Universität Strassburg fortzusetzen. Im Sommer-Semester 1928 bestand ich daselbst das Abschluss-Examen als »Ingenieur-chimiste».

Im November 1928 immatrikulierte ich mich an der Universität Basel, wo ich bis Juli 1930 die vorliegende Dissertation ausführte.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

In Paris: Le Châtelier, Urbain, Blaise, G.Bertrand, Mme. Ramart-Lucas.

In Strassburg: Cornee, Hackspil, Mignonac, Müller, Olivier, Roman, Terroine.

In Basel: A.L.Bernoulli, Fr.Fichter, A.Hagenbach, P.Ruggli, H.Rupe, G.Senn.

All diesen Herren sei für ihre Bemühungen bestens gedankt.

Für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für die allzeit reiche Beratung, Anleitung und Unterstützung danke ich meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr.R.Haller, Basel

aufs herzlichste.

Herrn Professor Dr.H.Rupe und Herrn Professor Dr. P.Ruggli danke ich noch besonders für das mir freundlichst gewährte Gastrecht sowie für ihr mir stets bewiesenes Entgegenkommen und Interesse.